

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉVALUATION DE LA RÉTENTION ET DE LA PERTE D'AMIDONS MODIFIÉS

MÉMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

YINGQI BAO

AVRIL 2002

2117

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche, le Dr. Sylvain Robert qui m'a offert son appui financier et son encadrement pour que je puisse atteindre les objectifs de mon programme d'études, aussi pour ses suggestion constructives concernant l'élaboration de ce mémoire et des différents séminaires.

Qu'il me soit permis de remercier mon codirecteur, le Dr. Mohini Mohan Sain, pour ses suggestions et commentaires tant du point de vue pratique que théorique.

Je désire remercier tout le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, et tous les gens qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans mon cheminement.

Finalement, je remercie mon mari, QiYi Hu, pour tous son support moral.

## Résumé

L'amidon est un des agents de rétention qui sont basés sur des matières premières de type organiques naturelles. Il a été utilisé dans la fabrication du papier depuis le premier développement de cette industrie, et ce bien avant l'invention de la machine à papier. L'amidon est une des matières premières les plus importantes pour les fabricants de papiers.

Les amidons «naturels» possèdent des rapports amylopectine/amylose, des dimensions granulaires, une température de gélification et des poids moléculaires différents. En plus de ces facteurs, les amidons «modifiés» vont ajouter d'autres variables.

Un nombre incroyable d'amidons modifiés est disponible pour le papetier. Il s'agit des amidons cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques, qui peuvent améliorer les propriétés de force sèche, la rétention des fines, le drainage, la formation, la rigidité et la stabilité dimensionnelle.

Très souvent, l'utilisation des amidons dans l'extrémité humide de la machine à papier rend nécessaire leur modification chimique. Dans la pratique moderne, l'amidon modifié est employé non seulement pour améliorer la force interne, mais c'est aussi une partie intégrale des agents de rétention dans les systèmes. En raison de cette dualité de fonction, les amidons amphotères qui sont maintenant utilisés, possèdent des groupes anioniques et cationiques greffés sur les molécules d'amidon. Ainsi, le problème de dépôt associé à l'utilisation accrue de pâte moulue a été partiellement résolu en remplaçant les amidons cationiques par les amidons amphotères.

Pour surveiller la rétention d'amidon et étudier les mécanismes de l'action de l'amidon, il faut d'abord disposer de méthodes pour mesurer et quantifier l'amidon sur la feuille ou dans l'eau blanche. Dans la littérature, il existe quelques méthodes analytiques pour les différentes sortes d'amidons naturels.

Mais on note qu'il n'y a aucune méthode standard pour déterminer la concentration d'amidons modifiés (cationique, anionique ou amphotère) selon les méthodes standards publiées par l'ATCPP ou TAPPI.

L'objectif de ce projet consiste à quantifier les amidons modifiés présents dans les eaux blanches et retenus sur une feuille. Nous prévoyons développer une méthode de quantification des amidons et de l'adapter au milieu papetier.

Basé sur la compréhension des travaux menés par Boczkowski et Isogai, nous avons vérifié la mesure de réflectivité sur divers types d'amidons modifiés dans la zone humide pour la pâte Kraft. Alors nous avons combiné cette technique avec la micro électrophorèse pour déterminer la teneur en amidons modifiés de suspensions de pâtes («*pulp slurry*») et de l'eau blanche en mesurant la densité de charge et le courant de flux. La quantification du contenu de charge dans la solution d'amidon modifié et dans les eaux résiduelles a été exécutée par la mesure électrocinétique de charge. Prévoyant l'effet de l'interaction des fines et de l'amidon sur le processus de quantification, nous avons utilisé un système modèle qui consiste des fibres longues avec très peu de fines.

Les résultats obtenus montrent que selon la loi de Beer-Lambert, il existe une relation linéaire de l'absorbance (A) pour des solutions aqueuses de concentrations croissantes dans la région UV-Visible du spectre. Nous avons obtenu des relations linéaires pour chaque type d'amidon utilisé. L'étude des relations linéaires montre que les deux groupes d'amidon, réguliers et cireux, sont évidemment très différents. On trouve que les valeurs de pentes linéaires de groupe d'amidons réguliers sont environ deux fois plus élevées que celles du groupe cireux. Ces résultats indiquent les amidons réguliers sont plus sensibles envers la méthode de UV-Visible. Ces résultats vont influencer la méthode de réflectance. Nous avons découvert que la perte d'amidon varie selon la sorte d'amidon utilisé. Les amidons cireux démontrent un pourcentage de perte d'amidon très haut comparé avec celui des amidons réguliers.

Quand la quantité d'amidon ajouté est supérieure à 1 % sur une base de pâte sèche, on trouve que l'ordre de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés est :

*Amidon régulier cationique < Amidon régulier amphotère  
 < Amidon cireux amphotère-2 < Amidon cireux amphotère-1  
 < Amidon cireux cationique-2 < Amidon cireux cationique-1*

Ainsi en se basant sur les quantité d'amidon ajoutées et perdues dans le filtrat qu'on a obtenu à l'aide de la méthode de Beer-Lambert, on peut calculer la rétention d'amidon ( $C_s$ ) totale dans la pâte. La valeur de  $C_s$  pourrait être directement utilisée dans le cas de méthode de réflectance pour établir la courbe standard.

Selon les courbes de réflectance, il est clair que différents amidons ont des sensibilités différentes envers la mesure de réflectance. Nos résultats indiquent également que les amidons réguliers sont plus sensibles que les amidons cireux envers la mesure de réflectance; puisque, pour la même quantité d'amidon dans la pâte, les  $\Delta(K/S)$  d'amidons réguliers sont beaucoup plus élevés que ceux d'amidon cireux.

Nos résultats nous ont permis de conclure que la méthode de réflectance peut être sélectivement employée pour déterminer la concentration d'amidon maintenu sur la surface de fibre.

De plus, nous avons développé une méthode basée sur le ECA (mesure de charge électrocinétique) pour déterminer la quantité de particules chargées d'amidon dans l'eau blanche souillée avec de faibles quantités de particules solide comprenant des fines et des fibres. On recherche, grâce à une telle mesure, à établir une corrélation entre la quantité d'amidon ajoutée dans l'extrémité humide et celle perdue dans l'eau blanche. Donc, une élaboration systématique de cette méthode peut être complémentaire à la méthode de réflectance de mesure d'amidon maintenue sur les fibres.

La détermination ionique de charge pour deux types différents d'amidons confirme également que la mesure de charge est une méthode sensible pour mesurer l'amidon, et ce indépendamment du type d'amidon étudié. La variation de la demande de charge due au changement de la concentration en amidon est plus significative comparée à celui du changement de paramètre de  $\Delta(K/S)$  de réflectance.

## Table des matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Table des matières.....	vi
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	x
Liste des équations.....	xi
Liste des abréviations.....	xii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1    Problématique.....	3
1.2    Objectif.....	7
Chapitre 2 - Théorie.....	8
2.1    Les amidons.....	8
2.1.1    Structure des amidons.....	10
2.1.2    Amylose.....	11
2.1.3    Amylopectine.....	14
2.1.4    Structure granulaire.....	16
2.1.5    Les amidons modifiés.....	18
2.2    Quantification des amidons.....	21
2.2.1    Spectrométrie d'absorption UV-Visible.....	21
2.2.2    Méthode par réflectance.....	24
2.2.3    Méthode par mesure de la demande de charge.....	26
Chapitre 3 - Expérimentations.....	29
3.1    Matériel et méthode.....	29
3.1.1    Pâtes.....	29

3.1.2	Les amidon utilisés lors des expérimentations .....	29
3.1.3	Autres produits chimiques utilisés lors des expérimentations.....	30
3.2	Méthodes.....	30
3.2.1	Préparation de la solution d'amidon.....	30
3.2.2	La solution d'iode.....	31
3.2.3	Méthode de dosage par UV-Visible (Lois de Beer-Lambert) .....	31
3.2.4	Établir la courbe standard d'amidon .....	34
3.2.5	Méthode de dosage par la méthode de réflectance .....	35
3.2.6	La Jarre à drainage dynamique.....	37
3.2.7	Mesures par ECA.....	38
3.2.8	Caractérisation de la pâte.....	43
3.2.9	Propriétés de papier .....	45
	Chapitre 4 - Résultats et discussions.....	47
4.1	Méthode de Beer-Lambert .....	47
4.1.1	Courbes standards des amidons .....	47
4.1.2	L'influence des fines .....	50
4.1.3	La perte d'amidon dans le filtrat .....	51
4.2	Réflectance.....	55
4.2.1	Rétention d'amidon dans la pâte .....	55
4.2.2	Courbes standards des amidons par la méthode de réflectance.....	57
4.3	Méthode électrocinétique (ECA) .....	59
4.3.1	Les courbes standard de demande de charge d'amidon .....	60
4.3.2	Le demande de charge du filtrat .....	62
4.3.3	L'effet de l'eau blanche sur le courant d'écoulement .....	63
4.3.4	La correction de l'effet des fines dans l'eau blanche sur la demande de charge .....	65
	Chapitre 5 - Conclusions.....	70
	Chapitre 6 - Bibliographie.....	74



## Liste des figures

Figure 2-1	La cohésion entre l'amidon cationique et les particules fines .....	10
Figure 2-2	L'absorption de l'iode par l'amidon et leurs composants.....	11
Figure 2-3	La différence entre la cellulose et l'amylose .....	12
Figure 2-4	La structure de l'amylopectine .....	15
Figure 2-5	Modèles expliquant les propriétés physico-chimiques de l'amylopectine. (●) groupements terminaux réducteurs, (o) groupements terminaux non réducteurs. ....	16
Figure 2-6	Schéma de la sphère intégrante .....	25
Figure 2-7	La double couche électrique - Modèle de Gouy-Chapman.....	27
Figure 2-8	Appareil de mesure de potentiel zêta en continue.....	28
Figure 3-1	Schéma de la méthode du UV-Visible (Beer-Lambert) pour analyser une solution inconnue .....	32
Figure 3-2	Schéma de la préparation des solution inconnue d'amidon perdu dans la filtrat de but humide au laboratoire.....	33
Figure 3-3	Schéma de la méthode de dosage par la réflectance .....	36
Figure 3-4	Jarre à drainage dynamique.....	38
Figure 3-5	Le schéma de procédé pour établir la courbe standard de ECA .....	39
Figure 3-6	Schéma du procédé pour déterminer la perte d'amidon dans l'eau blanche .....	40
Figure 3-7	Schéma du procédé pour déterminer la correction des fines dans l'eau blanche.....	41
Figure 4-1	La courbe standard pour la calibration de l'amidon cationique 232 48	
Figure 4-2	L'absorbance des amidons en fonction de la concentration .....	49
Figure 4-3	La perte d'amidon en fonction de l'amidon ajouté initial. $W_{ap}$ est la quantité d'amidon perdue dans le filtrat. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère (11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255).....	53
Figure 4-4	Le pourcentage de la perte d'amidon Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère(11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255).....	54
Figure 4-5	Les valeurs de la rétention d'amidon dans la feuille. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère(11A), cireux	

	cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255).....	57
Figure 4-6	$\Delta(K/S)_{\text{réflectance}}$ en fonction de l'amidon retenu sur la feuille. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère (11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255).....	59
Figure 4-7	La courbe standard de demande de charge des solutions d'amidon. Amidon régulier cationique (31#), régulier amphotère (11A#), cireux cationique-1 (232#), cireux cationique-2 (237#), cireux amphotère-1 (249#), cireux amphotère-2 (255#).....	61
Figure 4-8	La demande de charge des solutions d'amidon en fonction de l'amidon ajouté initiale. Amidon régulier cationique (31#), régulier amphotère (11A#), cireux cationique-1 (232#), cireux cationique-2 (237#), cireux amphotère-1 (249#), cireux amphotère-2 (255#).....	63
Figure 4-9	Effet de l'eau blanche sur le courant d'écoulement. ....	64
Figure 4-10	La courber standard de demande de charge de l'amidon cireux cationique-1 .....	66
Figure 4-11	Classement des rétentions et interactions des amidons.....	69

## Liste des tableaux

Tableau 1-1	Méthodes disponibles pour effectuer les modification d'amidon.....	3
Tableau 2-1	Composition typique des sources d'amidon* .....	8
Tableau 2-2	Propriétés caractéristique et générale des amidons [6] .....	17
Tableau 3-1	Propriétés de la pâte kraft semi blanchie utilisé.....	29
Tableau 3-2	La caractérisation et la concentration des amidons utilisés (Les valeurs sont obtenues des solution d'amidon de 10ppm) .....	29
Tableau 3-3	La caractérisation, la concentration, la fonction et l'utilisation des produits chimiques.....	30
Tableau 3-4	Les matériel et les produits pour analyser le perte amidon dans le filtrat.....	34
Tableau 3-5	Les matériel et les produits pour le méthode de réflectance .....	36
Tableau 3-6	Le matériel et les produits utilisés pour la méthode ECA.....	41
Tableau 4-1	L'absorbance de l'amidon .....	48
Tableau 4-2	L'effet des fines sur l'absorbance .....	50
Tableau 4-3	La perte d'amidon dans le filtrat des amidons en fonction de la quantité ajoutée .....	52
Tableau 4-4	La rétention d'amidon et la réflectance .....	56
Tableau 4-5	Demandes de charge des solutions d'amidon.....	60
Tableau 4-6	Le demande de charge du filtrat.....	62
Tableau 4-7	Le courant d'écoulement des amidons.....	64
Tableau 4-8	L'effet des fines sur la demande de charge .....	65
Tableau 4-9	La rétention d'amidon mesuré par ECA .....	66
Tableau 4-10	Les effets de procédé d'échantillon sur le rétention d'amidon .....	67
Tableau 4-11	La rétention des amidons quantifiés par la méthode ECA.....	68
Tableau 4-12	La signification et les conditions de commande de la technique d'ECA pour la quantification d'amidon dans l'eau blanche.....	68

## Liste des équations

$A = \epsilon b C$	(2.1).....	22
$A = \epsilon b m / M$	(2.2).....	23
$A = \log I_0 / I$ ou $A = \log 1/T$	(2.3).....	23
$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2R_{\infty}}$	(2.4).....	24
$\left(\frac{K}{S}\right)_T - \left(\frac{K}{S}\right)_{NT} = \Delta\left(\frac{K}{S}\right) = aC_s + b$	(2.5).....	25
Demande de charge = $V_{\text{titrant}} \times C_{\text{titrant}} / V_{\text{échantillon}}$	(3.1).....	43
$C = (W_1 - W_2) / W_3$	(3.2).....	43
Siccité de la pâte % = $100(W_1 - W_2)/(W_1' - W_2')$	(3.3).....	43
$R_a = W_{aa} - W_{ap}$	(3.4).....	44
$C_s = R_a / W_p$	(3.5).....	44
Grammage (en $g/m^2$ ) = $10 \times W \times S^*$	(3.6).....	45
Volume massique = épaisseur / grammage = $cm/g/cm^2 = cm^3/g$	(3.7).....	46
Indice de déchirure (en $mNm^2/g$ ) = $100 \cdot D / m$	(3.8).....	46
indice d'éclatement (en $kPa \cdot m^2/g$ ) = $P/m$	(3.9).....	46
LR (en km) = $1000 R / L \times m$	(3.10).....	46
$C = C_1 V_1 / V_2$	(4.1).....	47
$W_{ap} = C_f \cdot V$	(4.2).....	51
Pourcentage de perte d'amidon = $(W_{ap} / W_{aj}) 100$	(4.3).....	51
$R_a = W_{aa} - W_{ap}$	(4.5).....	55
$C_s = R_a / W_p$	(4.6).....	55

## Liste des abréviations

ATCPP	Association Technique Canadienne des Pâtes et Papiers
CD	Dichroïsme circulaire
DADMAC	
PolyDADMAC	Chlorure de polydiallyldiméthylammonium
DBO <sub>5</sub>	Demande biochimique en oxygène à 5 jours
DDJ	Jarre à drainage dynamique
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
ECA	Analyseur électrocinétique de charges
HI	Acide iodhydrique
ISO	Unité de blancheur
PVSK	Polyvinylsulfate de potassium
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire en noyau <sup>1</sup> H
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
UV	Ultraviolet

## Chapitre 1 - Introduction

La production de papetier est principalement un processus de filtration. La toile de machine à papier peut être considérée comme un filtre continu sur lequel une proportion de solides dans la suspension de pâte est retenue. Les solides non retenus s'égouttent à travers la toile avec la majorité du liquide pour former l'eau blanche. La séparation de ces deux phases, i.e. le processus d'égouttage, doit être suffisamment avancée lorsque le réseau de fibres nouvellement formé quitte la toile pour faire en sorte qu'aucune casse ne survienne. Le taux de séparation des deux phases dicte le taux de production du papier.

Les taux d'égouttage ont une grande influence sur les aspects économiques de la fabrication du papier [1]. Ils peuvent être contrôlés par l'ajustement des mailles de la toile ou la chute de pression entre les deux côtés de la toile. Des chutes de pression élevées et, particulièrement, une grosseur de maille élevée ont comme résultat une moins grande séparation entre les deux phases; la rétention est donc plus faible et le processus de fabrication du papier devient plus difficile et moins économiquement rentable. La qualité du papier est souvent affaiblie.

Moins de fines et de matières de remplissage sont retenues sur une toile à mailles grossières, mais celles-ci sont importantes pour assurer la bonne imprimabilité [2].

La majorité de l'eau blanche est retournée à la machine à papier, ce qui résulte en une augmentation graduelle de la concentration de fines et de matières de remplissage. Celles-ci se retrouveront, à un certain moment, dans le papier, ceci ne peut être accompli que s'il y a de fortes concentrations de solides dans l'eau blanche. Une quantité trop importante de ces matières entraînera les problèmes de dépôts, une qualité inférieure du papier et des difficultés lors du traitement des effluents [3].

Une distinction est faite entre la rétention de la première passe et la rétention totale. La rétention totale est définie comme étant le rapport du papier quittant la machine et la quantité de matières premières employées, exprimée en %. La rétention de la première passe est le rapport entre les solides retenus sur la toile et les solides dans la caisse d'arrivée [4].

Il a été démontré que certains produits chimiques peuvent être utilisés pour augmenter la rétention des fines et des matières de remplissage tout en augmentant l'égouttage. Les deux phases sont séparées de façon plus efficace, résultant en :

1. une meilleure qualité du papier;
2. une plus grande productivité de la machine;
3. un retour plus rapide sur l'investissement.

Récemment, les agents de rétention ont commencé à être utilisés dans la production de papiers d'impression qui ne contiennent aucune matière de remplissage de type minéral. Les papiers journaux du Nord de l'Europe et de l'Amérique du Nord en sont des exemples typiques [5].

Les agents de rétention peuvent être groupés comme suit :

- agent de rétention inorganique
- agents de rétention basés sur des matières premières de type organique naturelles
- des polymères organiques solubles à l'eau et synthétiques

L'amidon est un des agents de rétention basés sur des matières premières de type organique naturelles. Il a été utilisé dans la fabrication du papier depuis le premier développement de cette industrie, et ce bien avant l'invention de la machine à papier [6]. Autrement dit, l'amidon est une des matière première parmi les plus importantes pour les fabricateurs des papiers.

L'amidon possède plusieurs applications dans l'industrie du papier :

- addition au bout humide pour la rétention des agents de remplissage («*fillers*») et des fines
- augmentation de la force sèche du papier
- encollage de surface («*sizing*»)
- recouvrement pigmentaire («*coating*»)
- les adhésifs

La somme de ces applications représente plus des deux tiers de la consommation américaine d'amidon [5].

Les amidons «naturels» possèdent des rapports amylopectine/amylose, des dimensions granulaires, une température de gélification et des poids moléculaires différents les uns des autres. En plus de ces facteurs, les amidons modifiés vont ajouter d'autres variables.

Un nombre incroyable de dérivés amidonnés sont disponibles pour le papetier : les cationiques, les anioniques, les amphotères et les non ioniques pouvant améliorer les propriétés de force sèche, la rétention des fines, le drainage, la formation, la rigidité et la stabilité dimensionnelle.

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour effectuer ces modification (Tableau 1-1). La conversion thermomécanique, l'hydrolyse acide et la conversion enzymatique mènent toutes à des diminutions de poids moléculaire et de viscosité.

*Tableau 1-1 Méthodes disponibles pour effectuer les modification d'amidon*

Modifications physiques	Fractionnement
	Conversion thermomécanique
	Hydrolyse Acide
Modifications chimiques	Oxydation
	Dérivatisation
	Conversion enzymatique

Très souvent, l'utilisation des amidons dans l'extrémité humide rend nécessaire leur modification chimique. Dans la pratique moderne, l'amidon modifié est employé non seulement pour améliorer la force interne, mais c'est une partie intégrale des deux agents de rétention dans les systèmes. En raison de cette dualité de fonction, les amidons amphotères, qui sont maintenant utilisés, ont des groupes anioniques et cationiques greffés sur le squelette même de la molécule d'amidon.[6] Le problème de dépôt associé à l'utilisation accrue de pâte moulue a été partiellement résolu en remplaçant les amidons cationiques par l'amphotère [7].

## **1.1 Problématique**

L'accumulation de particule chargée d'amidon dans l'eau blanche a comme conséquence des problèmes de la zone humide pour deux raisons principales. Premièrement, elle diminue l'efficacité de réutilisation de l'eau blanche due au contenu organique dissous accru. Deuxièmement, le composant d'amidon peut développer des interactions ioniques avec les autre



composants chargés suspendus tels que le dépôt, les résidus de silice etc. Le dernier processus tend évidemment à développer le dépôt de ces produits chimiques sur la surface de fibre.

Donc, il est important et intéressant d'augmenter la rétention d'amidon sur la feuille afin:

- d'éliminer la déposition de poix, de silice et autres matières colloïdales (fragments d'hémicelluloses, extractibles);
- d'atténuer la contamination de l'eau blanche en débris anioniques et colloïdes divers, pour en améliorer la facilité de traitement ou la recirculation.

Malheureusement, nous ne possédons pas beaucoup de connaissances fondamentales sur :

- les mécanismes de rétention des amidons comme l'amphotères dans la chimie au bout humide;
- l'effet de ces amidons sur la recirculation des eaux blanches.

Pour surveiller la rétention d'amidon et étudier les mécanismes d'action de l'amidon, il faut d'abord avoir des méthodes pour mesurer et quantifier l'amidon sur la feuille ou dans l'eau blanche. Dans les littératures, il existe quelques méthodes analysées pour les différentes sortes de modifié amidon [8,9, 10,11, 12,13,14]:

- amidon cationique;

L'amidon cationique est commodément analysé par déterminer la teneur d'azote selon la méthode de Kjeldhal.[8] [9] Quand l'amidon est analysé, un blanc de dextrose est utilisé normalement. Les amidons non modifiés contiennent typiquement très peu de protéine correspondant à des teneurs en azote de moins de 0,1% [10]. Un examen de 17 amidons cationiques commerciaux a indiqué que la teneur d'azote s'étend de 0,18% à 0,37% [15].

- amidon phosphate mono esters;

Dans l'analyse de l'amidon contenant du phosphore, tout matériel organique est détruit par combustion [10,15], L'*ortho*-phosphate resté pourrait être déterminé par la

spectrophotométrie en utilisant un réactif colorimétrique composant la molybdate d'ammonium, l'acide ascorbique, l'acide sulfurique, ou subcarbonate de bismuth [10,16].

- hydroxyalkyl-amidon;

Afin de déterminer la contenu totale d'hydroxyalkyl sur l'amidon, une méthode modifiée par Morgan [11] et Lortz [17,18] contenant une digestion de Zeisel d'acide iodhydrique (HI) est utilisé. Un certain nombre de tentatives ont été faites pour coupler la digestion de Zeisel avec la chromatographie en phase gazeuse [19,20]. Une procédure qui a été développée pour les éthers de cellulose, utilise le xylène et l'acide adipique pour catalyser la rupture hydriodique du substituant éthéré pour former un iodure d'alkyle et semble très efficace pour les éthers d'amidon. Une autre méthode utilise la chromatographie en phase gazeuse couplée à la pyrolyse [21]. La digestion d'hydroxypropyl-amidon par l'acide sulfurique concentré libère l'aldéhyde propylique (propanal), qui est déterminé par la spectrophotométrie [22]. La RMN- $^1\text{H}$  peut être aussi utilisés pour déterminer le degré de substitution en groupements hydroxypropyles [23]. L'O-hydroxyalkyl-D-glucose obtenu par hydrolyse avec l'acide sulfurique concentré peut être déterminé par chromatographie en phase gazeuse [24].

- esters d'amidon;

Le contenu en groupements acétyles des acétates d'amidons de haut et bas degré de substitution peut être déterminé par la mesure de la quantité d'alcali utilisé lors de la saponification [12,13,14]. La transestérification en méthanol anhydre à l'aide du méthoxyde de sodium comme catalyseur et la distillation de l'acétate de méthyle formé représente aussi une méthode analytique acceptable [12, 25]. Cette méthode possède l'avantage que l'acétate de méthyle recueilli n'est pas affecté par les traces de matériaux acide non volatils qui peuvent se former à partir des groupements terminaux réducteurs lors de l'utilisation de la première méthode. En combinant la dernière procédure à la chromatographie gazeuse des esters de méthyle formés, nous obtenons une méthode d'analyse qualitative et quantitative des groupements acyles de n'importe quel ester d'amidon. La spectroscopie infrarouge des esters de méthyle peut aussi être utilisée pour identifier les groupements esters substituant. La bande infrarouge du carbonyle à  $1724\text{ cm}^{-1}$  a été utilisée pour déterminer le contenu en groupement acétyle dans l'acétate

d'amidon [26]. La méthode est aussi appliquée à l'éther carboxyméthyle et au cyanoéthyle de l'amidon de même qu'au sulfate d'amidon. La RMN-<sup>1</sup>H peut être utilisée pour détecter et déterminer le groupe acétyle aussi bien qu'autres groupes ester [27].

Mais on note qu'il n'y a aucune méthode standard pour déterminer la concentration de l'amidon modifiée (cationique, anionique ou amphotère) selon les méthodes standards publiés par l'ATCPP ou TAPPI.

La quantification de l'amidon modifié n'est pas couverte par la méthode TAPPI 419, et ce à cause de deux raisons : l'extraction incomplète de l'amidon modifié et l'extraction des composants interférents de la pâte. Alors Boczkowski [28] a essayé d'utiliser la spectroscopie de réflectance UV-Visible pour mesurer la quantité d'amidon modifié sur la pâte non blanchie. Il a conclu que la mesure de réflectivité pourrait être utile pour déterminer l'amidon maintenu sur la surface de papier. Cependant, sa tentative de développer un bilan de matière en effectuant une corrélation entre la quantité d'amidon résiduel dans l'eau blanche et celle maintenue sur la surface de papier s'est avérée moins pertinente. On a signalé que l'amidon a réagit avec les composants dissous de la lignine dans les lessives noires de la pâte Kraft non blanchie et que l'amidon résiduel n'étaient pas accessibles pour la réaction avec l'iode. Par conséquent l'exactitude pour mesurer l'amidon résiduel dans les lessives noires s'est avérée être de moins de 15 %.

Yoshizawa et coll. [29] ont récemment enregistré une méthode pour mesurer divers additifs de la zone humide par l'hydrolyse enzymatique suivie des analyses du spectre de RMN. Parce que cette méthode est laborieuse et qu'elle requiert une préparation soignée, elle n'est pas très utile pour le contrôle de la production industrielle parce qu'il y a un retard entre un changement d'un paramètre dans fabrication du papier et la détermination de la réponse sur le procédé. Par conséquent, il existe un besoin de développer une méthode souple et maniable qui permet de quantifier l'agent de rétention ou l'agent d'encollage de surface sur la pâte ou sur le papier durant les procès de production.

Une étude récente par Isogai [30] a indiqué que la mesure du courant de flux pourrait être un outil utile pour mesurer l'agent de l'encollage de surface synthétique résiduel en l'eau blanche. En se basant sur cette méthode, Isogai a proposé un mécanisme de la conservation d'AKD sur la surface de fibre en fonction du pH de la solution. Par conséquent, il serait d'intérêt d'employer la

technique de mesure courant de flux et de densité de charge pour évaluer la teneur en amidon résiduelle dans l'eau blanche.

## 1.2 Objectif

L'objectif du projet consiste à quantifier d'amidon présent dans les eaux blanches et retenues sur la feuille. Nous prévoyons développer une méthode permettant de quantifier l'amidon et de l'adapter au milieu papetier.

En se basant sur la compréhension des travaux menés par Boczkowski [28] et par Isogai [30], nous avons vérifié la mesure de réflectivité sur divers types d'amidons modifiés ajoutés dans la région de la zone humide sur une pâte Kraft de résineux. Nous avons alors combiné cette technique avec la micro électrophorèse pour déterminer la teneur en amidon modifiée d'une suspension de pâte («*pulp slurry*») et de l'eau blanche en mesurant la densité de charge et le courant de flux. La quantification du contenu de charge dans la solution d'amidon modifié et dans les eaux résiduaires a été exécutée par la mesure électrocinétique de charge. Prévoyant l'effet de l'interaction des fines et de l'amidon sur le processus de quantification, nous avons utilisé un système modèle qui consiste des fibres longues avec très peu de fines.

Les méthodes mentionnés, comme la méthode de Kjeldhal [8], la méthode de Morgan [11] etc. peuvent être utilisées pour la vérification et le développement de notre méthode.

## Chapitre 2 - Théorie

### 2.1 Les amidons

L'amidon est un produit que l'on retrouve dans toutes les plantes. Il y a, par contre, qu'un nombre limité de plantes qui ont une utilisation étendue en regard de la production commerciale de l'amidon. Les sources majeures d'amidon commercial sont : le maïs, le blé et la pomme de terre. La composition typique des sources d'amidon est démontrée au Tableau 2-1 [31].

*Tableau 2-1 Composition typique des sources d'amidon\**

Source	Humidité, %	Amidon, %	Protéine, %	Fibre, %	Acide Gras, %	Cendre, %
Maïs	16.7	60.0	8.3	2.2	4.0	1.2
Grain sorghum	15.5	62.0	9.5	2.2	3.1	1.3
Blé	12.5	59.0	10.4	2.2	1.7	1.7
Riz	12.0	75.0	7.5	0.6	1.7	1.1
Patate	78.0	16.5	2.2	0.4	0.1	1.0
Patate douce	64.5	25.5	1.5	0.9	0.6	0.9
Racine de Tapioca	68.0	25.0	3.0	2.0	0.5	1.0
Palmier Sago	50.0	40.0	...	...	...	...
Banane, verte	77.6	14.6	1.6	...	...	...

\* le total est inférieur à 100 % à cause des matériaux hydrosolubles et non identifiables

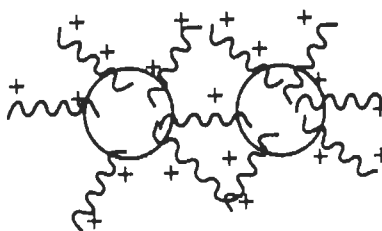
L'amidon est un polyholoside dont les connexions sont dues à des liaisons acétales  $\alpha$ , selon diverses modalités conformationnelles. Dans les plantes, l'amidon constitue le matériel nutritif de réserve, qui est (tout comme la cellulose) aisément hydrolysé en glucose par catalyse acide [32].

Les amidons sont utilisés depuis longtemps dans le domaine des pâtes et papiers. En effet, l'ajout d'amidon dans la partie humide du procédé de fabrication de la feuille permet d'augmenter sensiblement les propriétés mécaniques du papier. Au début, on utilisait des amidons non modifiés (donc naturellement anioniques) mais il existe maintenant plusieurs sortes d'amidon qui possèdent des propriétés chimiques supérieures aux amidons non modifiés. Voici les principales raisons pourquoi on utilise des amidons dans la partie humide et pourquoi on a besoin d'une meilleure qualité d'amidon que jamais [33] :

- Restrictions écologiques plus sévères : Les amidons possèdent une grande DBO<sub>5</sub> dans les effluents. Une meilleure rétention des amidons sur la pâte permet de limiter leur quantité dans l'eau blanche [34].
- Complexité chimique de la partie humide
- Plus grande variété d'additifs : Évidemment, plus on ajoute d'additifs différents, on doit avoir accès à des amidons qui permettent de les retenir
- Augmentation de l'encollage neutre et alcalin : Certains amidons modifiés se comportent mieux en milieu alcalin et d'autres en milieu acide.
- Fermeture plus étanche des circuits d'eaux blanches : Si trop d'amidons sont présents dans l'eau blanche, la recirculation va engendrer une augmentation de la concentration d'amidon et causer plusieurs effets indésirables.
- Vitesse des machines à papier plus élevées : Le papier, à l'état humide, doit être plus fort que jamais pour résister aux multiples contraintes exercées par la machine à papier.
- Quantité supérieure de fibres recyclées : Les fibres recyclées réduisent la qualité finale du papier. Pour offrir un produit fini de qualité équivalente à la fibre nouvelle, on peut utiliser des amidons.
- Augmentation de la pigmentation pigmentaire
- Demande pour une meilleure qualité de papier

On peut expliquer l'effet de l'amidon de la façon suivante. Premièrement, les molécules d'amidon peuvent couvrir les espaces vides entre les différentes fibres du papier. Ceci a pour effet d'augmenter l'homogénéité de la surface et de faciliter, entre autre, l'impression. Par ailleurs, l'amidon peut servir de lien entre les diverses fibres. En effet, s'il y a des trous entre les fibres et les chaînes de cellulose, les liaisons hydrogène ne peuvent avoir lieu plus adéquatement. Par contre, l'amidon peut faire le lien entre ces fibres de sorte à améliorer la force du papier. Étant donné que les amidons sont de nature anionique, et qu'il en est de même pour les fibres et les fines, il se crée une répulsion électrostatique naturelle. Il en résulte donc qu'environ 40 % de

l'amidon est retenu sur la feuille et le reste passe directement dans l'eau blanche [35]. Il faut donc ajouter 2% d'amidon pour n'obtenir que 1% sur la feuille. En plus des traitements qui doivent être effectués sur l'eau blanche souillée, on comprend qu'économiquement, il est préférable d'utiliser un amidon qui possède un meilleur pourcentage de rétention. C'est ici qu'entrent en jeu les amidons cationiques. En effet en plus des liaisons hydrogènes, des liaisons électrostatiques entre la pâte et l'amidon ont lieu. Ces liaisons étant beaucoup plus fortes, la rétention des amidons cationiques est donc bien supérieure [34]. En plus d'augmenter le pourcentage de rétention, les charges positives greffées sur la molécule d'amidon aident à retenir les fines et les pigments utilisés. Par exemple, une partie de molécule d'amidon peut s'attacher à une particule de fine alors qu'une autre partie s'attache à une autre fine (Figure 2-1).



**Figure 2-1 La cohésion entre l'amidon cationique et les particules fines**

En formant des flocs plus stables, ceux-ci seront plus probablement retenus sur la feuille.

### 2.1.1 Structure des amidons

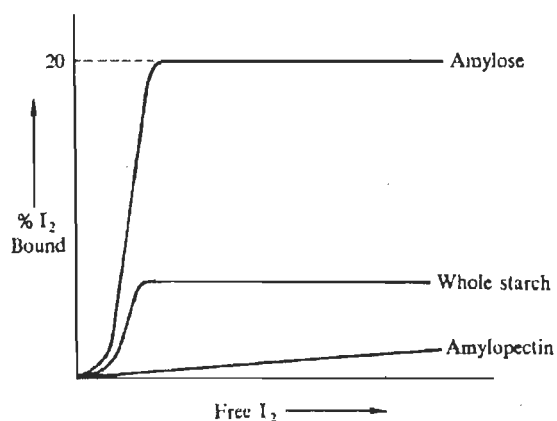
L'amidon est constitué de deux structures distinctes : l'amylose et l'amylopectine. Dans un amidon régulier, comme celui de la patate, il y a 20% d'amylose et 80% d'amylopectine alors que dans un amidon cireux, comme celui du maïs, il y a 1% d'amylose et 99% d'amylopectine [36].

L'amylose contient quelques centaines d'unités glucose par molécule (masse molaire, 450 à 600 kD). Il présente une structure différente de celle de la cellulose, malgré que ces polymères soient toutes deux non ramifiés.

Contrastant avec l'amylose, l'amylopectine est une chaîne ramifiée qui présente toutes les vingt à vingt-cinq unités glucose un branchement au départ du C-6. Sa masse molaire est de l'ordre de quelques millions.



Les composants de l'amidon montrent des comportements différents envers l'iode, amylose étant responsable de la coloration caractéristique bleue et l'amylopectine donnant une couleur rouge. Les mesures potentiométriques de la capacité à lier l'iode moléculaire,  $I_2$ , fournissent la procédure la plus satisfaisante pour l'évaluation des composants [37,38,39]. L'amylose adsorbe l'iode rapidement à une valeur limite élevée, tandis que pour l'amylopectine il y a une petite mais progressive augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration libre en iode (Figure 2-2) [40].

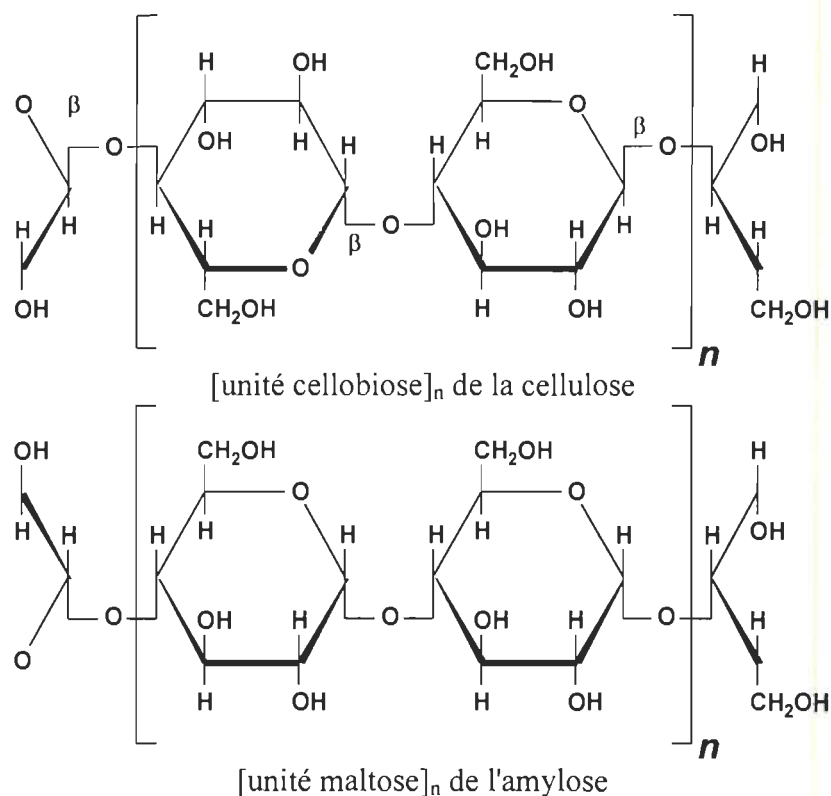


**Figure 2-2 L'absorption de l'iode par l'amidon et leurs composants**

### 2.1.2 Amylose

L'amylose possède une structure linéaire et est très semblable à la cellulose. La seule différence entre les deux molécules est que la cellulose est constituée par un enchaînement de cycles glucopyranose, avec une liaison glucosidique du type  $C_1-(\beta)-C_4$  (ou encore  $(1\rightarrow4)\beta$ -glucosidiques), de sorte que le motif principal, répété  $n$  fois, correspond à la structure du  $\beta$ -cellobiose, alors que pour l'amylose, les liens sont  $(1\rightarrow4)\alpha$ -glucosidiques. La Figure 2-3 compare les deux structures (Notez l'inversion du cycle de gauche des unités structurales de base) [5]. Par ailleurs, l'amylose possède quelques centaines d'unités de glucose pour une masse moléculaire entre 150 et 600 kD [5].





**Figure 2-3 La différence entre la cellulose et l'amylose**

La nature linéaire essentiellement de l'amylose de maïs [41] et de pomme de terre [42] a été proposée en 1940 et confirmée [43] trois ans après. Cependant, des évidences nouvelles tendent à montrer que certaines amyloses peuvent contenir quelques branchements très longs.

Les expériences de diffraction aux rayons X ont été utilisées pour élucider la structure de l'amidon en entier et de l'amylose. L'amidon est trouvé naturellement dans trois modifications cristallines, soit A (céréale), B (tubercule), C (pois et haricot). L'amidon précipité à partir d'une solution, ou complexé avec de diverses molécules organiques, adopte la prétendue structure de V (Verkleisterung). L'amylose existe également dans les structures de type A, B, C, et V. Marchessault et coll. [44] ont examiné la conformation à chaînes de l'amylose-B et ont suggéré que l'amylose-B adopte une forme hélicoïdale avec un nombre entier de résidus de α-D-glucopyranosyl par tour d'hélice. La densité mesurée de l'amylose-B est conformationnée à une structure hélicoïdale contenant six résidus de α-D-glucopyranosyl par une cellule d'unité plus 3-4 molécules de l'eau de l'hydrations. Il est important de noter que la structure cristalline de l'amidon n'est pas conservée dans des solutions diluées.

Les calculs d'énergie potentielle basés sur la structure de l'unité de répétition, le maltose, mènent à la conclusion que, pour l'angle du lien glucosidique qui est de près de  $117^\circ$ , une valeur calculée à partir l'examen de di- et des trisaccharides suggère qu'une forme spirale avec plus de 6 unités par tour est géométriquement impossibles [45]. Des spirales de six unités sont fortement énergétiquement favorisées et se caractérisent par un lien hydrogène entre le groupe de l'hydroxyle C2 d'une unité de  $\alpha$ -D-glucopyranosyl et le groupe d'hydroxyle à C3 de l'unité de sucre suivant. Le triacétate d'amylose forme l'amylose-B lors de la saponification [46].

Les calculs théoriques montrent l'amylose-V, avec une répétition de fibre d'environ 8,0 Å est plus stable si elle possède un pas d'hélice lévogyre (sens inverse des aiguilles d'une montre) plutôt que dextrogyre (sens des aiguilles d'une montre, ou pas normal d'une vis) [45]. La conversion aisée de l'amylose-V en amylose-B [47] peut impliquer qu'il n'y a aucune réorganisation moléculaire étendue accompagnée d'une inversion de la chiralité de la chaîne. Ainsi, il semble probable que l'amylose, en phase solide, existe comme polymère hélicoïdal dextrogyre avec six unités  $\alpha$ -D-glucopyranosyl par tour. Sarko et Biloske [48] signalent que le complexe d'amylose-KOH est déformé, une spirale gauchère de six résidus de  $\alpha$ -D-glucopyranosyl par un tour. Le triacétate d'amylose se produit également dans une spirale gauchère semblable à celle de l'amylose-V.

La spectroscopie infrarouge a été peu employée pour étudier la structure des polymères glucidiques. Casu et Reggiani [49] ont obtenu les spectres infrarouge de l'amylose et des oligomères de D-glucose en phase amorphe, dans des solutions aqueuses ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ) et dans DMSO et DMSO- $d_6$ . En considérant des différences d'intensité des bandes en fonction du degré de polymérisation (DP), du comportement de la deutération, et en comparant spectre des quelques autres glucanes, la plupart des transitions spectrales peuvent être assignées aux vibrations des groupes spécifiques. Les spectres suggèrent que l'hydrogène anomère soit en position équatoriale et que le lien complémentaire C-O adopte une position axiale sur le cycle, une géométrie qui est conformée à la conformation  ${}^4C_1$  pour la boucle de  $\alpha$ -D-glucopyranosyl de l'amylose. Dans un travail relié, Cael et coll. [50] ont effectué une analyse similaire sur l'amylose-V et ont trouvé de bonnes concordances entre les fréquences calculées et observées. Leur analyse supporte le mécanisme proposé pour la conversion de l'amylose-V à l'amylose-B, c'est-à-dire, qu'il y a des changements au niveau de la liaison hydrogène du groupement  $-CH_2OH$  et des rotations des résidus autour du lien glucosidique à cause de l'extension de l'hélice dans l'état solide.

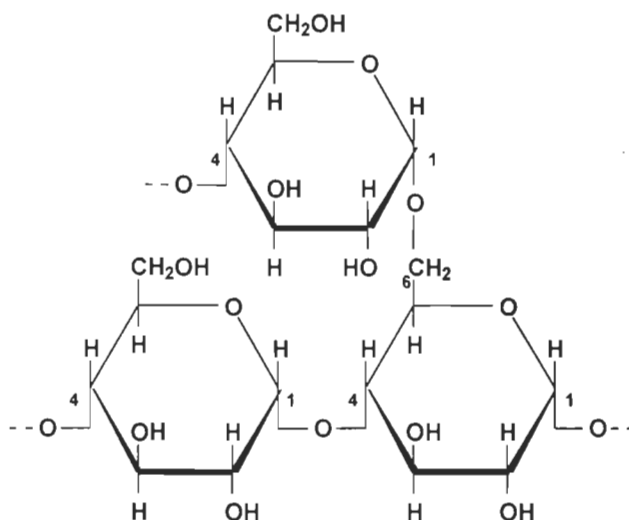
L'amylose contient divers points de branchement [51]. Pour déterminer si les branchements existent dans l'amylose, on a hydrolysé un mélange de  $\beta$ -amylose et de pullulanase, une enzyme qui fend spécifiquement des liaisons de  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 6). Le résultat était une conversion essentiellement quantitative du polysaccharide en maltose [51, 52]. Ceci suggère la présence d'un certain nombre de branches du type  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 6) en plus de la chaîne normale (1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -glucosidique. Les propriétés physiques de la fraction résistante de la  $\beta$ -amylose sont conformes aux molécules légèrement embranchées et à longue chaîne où les points de branchement sont séparés par des centaines d'unité de  $\alpha$ -D-glucopyranosyl. La nature branchée de l'amylose a été également étudiée par Hizukuri et coll. [53].

L'étude des spectres de dichroïsme circulaire (CD, *circular dichroism*) est également conforme au modèle de l'amylose qui présente une hélice faiblement liée et étendue, qui se comporte comme un enroulement aléatoire en solution aqueuse. Ceci indique que l'amidon ne maintient pas sa structure hélicoïdale, mais se comporte de façon aléatoire.

### 2.1.3 Amylopectine

La structure branchée de l'amylopectine représente la grande différence entre celle-ci et l'amylose. En effet, à toutes les 20 à 25 unités de glucose, la molécule possède un embranchement sur le carbone 6. La masse molaire de l'amylopectine est de l'ordre de quelques centaines de millions. Voici la structure de cette molécule (Figure 2-4) : Lors d'une titration iodométrique, l'amylopectine ne donne pas une couleur bleue d'amidon-iode (car cette coloration provient du complexe amylose-iode) mais une couleur violet et parfois brun rougeâtre selon sa source [54].

La grande taille et les embranchements naturels de l'amylopectine réduisent la mobilité structurale de ce polymère et gênent toute tendance à une orientation du type cristallin, empêchant ainsi une stabilisation structurale par formation de ponts hydrogène. Par conséquent, les sols aqueux d'amylopectine sont caractérisés par une grande transparence et une grande résistance à la gélification en fonction du vieillissement. Les sols d'amylopectine ne forment pas des films flexibles aussi fort que l'amylose linéaire. Ils ne forment pas non plus de complexe bleu avec l'iode.



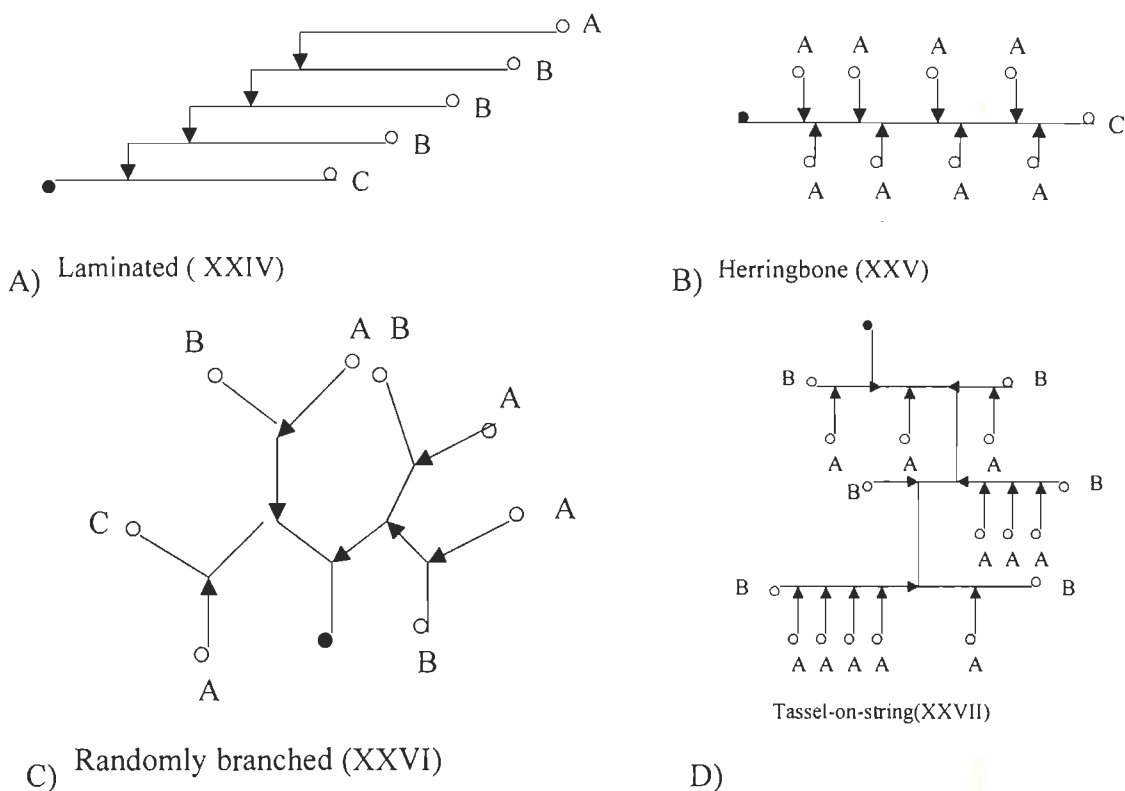
**Figure 2-4 La structure de l'amylopectine**

La méthylation et l'hydrolyse subséquente de l'amidon entier provoque toujours la formation d'une certaine quantité de di-O-méthyl-D-glucose. Ces éthers diméthyliques ont été précédemment considérés comme résultant de la méthylation inachevée ou de la deméthylation (effet de Zeisel) des éthers de haut ordre. Un examen soigneux des amidons de patate méthylés et hydrolysés [55], où l'hydrolysât était benzoylé ([56], a donné un mélange des éthers méthylés benzoylés séparables par distillation fractionnée. Hirst et coll. [57] ont identifié le 2,3-di-O-méthyl-D-glucose comme produit d'hydrolyse de amidon tri-O-méthylque. En général ils ont pu démontrer la stœchiométrie entre le 2,3-di-O-méthyl-D-glucose et le 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-glucose obtenu à partir de l'amylopectine méthylée, avec comme conclusion la stœchiométrie de la structure branchée de l'amylopectine.

La possibilité d'autres types de branchements, tels que  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 2) ou  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 3) sur l'amylopectine a été recherchée. Cependant, de tels branchements, s'ils existent, n'ont pas été trouvés ou représentent un pourcentage excessivement faible de tout le nombre de points de branchement. Ainsi, la structure présentée à la Figure 2-4 est celle d'un  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 4) -  $\alpha$ -D-glucane avec des liaisons de branchement du type  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 6).

On a proposé plusieurs modèles pour expliquer les propriétés physico-chimiques de l'amylopectine. Le premier de ces modèles a inclus la structure stratifiée de Haworth et de coll. (Figure 2-5a, XXIV) [58] et la prétendue "arête de hareng" de Staudinger et de Husemann (Figure 2-5b, XXV) [59]. Plus tard, Meyer et Bernfeld [60,61] ont proposé une structure aléatoirement

branchée(Figure 2-5c, XXVI) pour l'amylopectine et plus récemment une forme en épi sur une représentation de chaîne de caractères a été suggéré(Figure 2-5d, XXVII) [62,63,64,65].



**Figure 2-5 Modèles expliquant les propriétés physico-chimiques de l'amylopectine. (•) groupements terminaux réducteurs, (o) groupements terminaux non réducteurs.**

Les propriétés des solutions d'amylopectine de la pomme de terre, du tapioca, du blé, de l'orge, du maïs cireux, du pois à graines lisses, et du pois rider indiquent certaines caractéristiques structurales [66] qui résultent en une densité d'un sixième seulement de celle du glycogène de poids moléculaire équivalent.

#### 2.1.4 Structure granulaire

Comme nous l'avons remarqué plus tôt, les granules d'amidon sont insolubles en eau froide. Les granules absorbent l'eau avec une ampleur limitée lorsqu'ils sont exposés à une humidité élevée ou quand ils sont suspendus dans l'eau. Cependant, le gonflement est réversible lorsque l'humidité est réduite ou l'amidon est séché. Les diverses propriétés des amidons sont présentées au Tableau 2-2.

Tableau 2-2 Propriétés caractéristique et générale des amidons [6]

Amidon		Température de gélatinisation (°C)	Taille des granules (μ)	Gonflement (à 95 °C)	Solubilité	Gel d'amidon		Contenu en amylose (%)
Espèce	Type					Texture	Clarté	
Maïs	Céréale	62-72	10-25	24	25	Gel	Opaque	24
Blé	Céréale	52-63	5-45	21	41	Mou	Opaque	25
Patate	Tubercule	56-66	15-100	>1000	82	Mou, cohésif	Très clair	20
Tapioca	Racine	58.1-70	10-35	71	48	Cohésif	Clair	16.7

Quand une suspension aqueuse d'amidon est chauffée au-dessus d'une température critique, qui changent avec le type amidon et divers autres facteurs, les liaisons hydrogène responsables de l'intégrité structurelle des granules commence faiblissent, permettant une pénétration de l'eau et une hydratation des segments linéaires d'amylopectine. La molécule commence à prendre une forme spirale, créant une pression tangentielle qui cause le gonflement des granules imbibés d'eau jusqu'à un volume équivalent à plusieurs fois leur volume initial.

Pendant le gonflement, l'amylose tende à sortir hors du granule et, avec l'amylopectine, devient fortement hydratée. La suspension commence à se clarifier et on assiste aussi à une augmentation de la viscosité jusqu'à ce qu'elle approche un point maximal où les granules ont approché leur hydratation maximale. À mesure que l'on augmente le chauffage, les granules tendent à se rompre, s'effondrer, et se fragmenter, libérant les molécules et les agrégats de polymères. La viscosité chute.

Les sols d'amidons tels que le maïs, le blé, le riz, etc., ayant les niveaux relativement élevés d'amylose, deviennent opaques et forment des gels en refroidissant [6]. Des sols de la pomme de terre, cependant, maintiennent leur clarté plus longtemps et tandis qu'ils s'épaississent en se refroidissant, ils ne forment pas les gels opaques. Le maïs cireux, à la différence du maïs régulier, se comporte comme la pomme de terre. Ses sols montrent même moins de tendance à s'épaissir lors du refroidissement que la pomme de terre. Les différence de comportement entre la pomme de terre d'une part, et les amidons du maïs et du blé d'autre part, peuvent être attribuable en

quelque sorte au faible contenu en amylose et à la structure plus encombrée de cet amylose molécule, reflétant leur haut poids moléculaire et un possible léger degré d'embranchement [6].

### **2.1.5 Les amidons modifiés**

Les propriétés physiques des amidons non modifiés indigènes et des sols colloïdaux produits à partir de ces amidons par chauffage de leurs suspensions, limitent l'utilité de cet amidon dans beaucoup d'applications commerciales.

Selon l'application, ces imperfections peuvent inclure un manque de fluidité ou une certaine hydrophobicité des granules d'amidon; une insolubilité et une impossibilité des granules à gonfler et à développer une haute viscosité en eau froide; une viscosité excessive ou non contrôlée après cuisson de l'amidon; une texture cohésive ou caoutchouteuse de l'amidon (surtout celui provenant du maïs cireux et de la pomme de terre). Le manque de clarté de la solution et la tendance des sols d'amidon préparés à partir du maïs et du blé et des amidons conventionnels de céréale à devenir opaque et gélifiés une fois refroidis; etc.

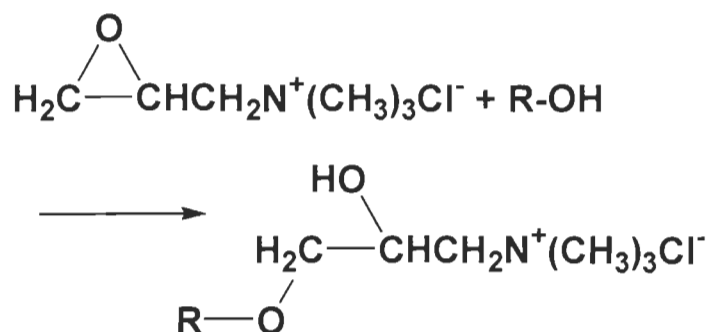
Des amidons modifiés ont été développés pour surmonter une ou plusieurs de ces imperfections et pour augmenter ainsi l'utilité de l'amidon pour une myriade d'applications industrielles.

#### **2.1.5.1 Amidons cationiques**

Un amidon non modifié se caractérise par sa charge plutôt neutre ou légèrement anionique à cause de l'ionisation naturelle des groupements  $-OH$  [36].

Par contre, on peut greffer des groupements cationiques sur la molécule d'amidon en la faisant réagir avec, par exemple, le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium en milieu alcalin. Ces groupements cationiques sont ajoutés sur les groupements hydroxyles de l'amidon [33] :





On peut jouer sur le nombre de groupements hydroxyles substitués pour ainsi augmenter ou diminuer le caractère cationique de la molécule d'amidon. On exprime ce caractère par le degré de substitution de l'amidon (D.S.). Un D.S. de 3 indique que les trois sites alcool disponibles de la molécule de glucose sont substitués. Généralement, un amidon cationique commercial a un D.S. variant entre 0.01 et 0.05, c'est à dire 1-5 de chacun 100 unité d'anhydroglucose consiste un groupement cationique [67].

En général, des amidons cationiques sont produits par la réaction chimique de l'amidon avec divers réactifs contenant des groupements amine, imine, ammonium, sulfone ou phosphoriques, qui peuvent porter une charge positive [68,69,70,71,72,73,74]. Actuellement, les dérivés commercialement significatifs sont des éthers aminés et des amines tertiaires ou quaternaires). Le principal facteur gouvernant leur utilité est une affinité pour les substrats négativement chargés. Dans la fabrication du papier, la fibre de cellulose est le substrat primaire, et tout comme les autres additifs polymères, l'amidon cationique est préférentiellement adsorbé par les fines. L'amidon peut réagir avec la poix (pitch), la silice, les fines et autres produits organiques et colloïdaux anioniques et déposer ces produits sur la surface du papier. Les amidons cationiques améliorent la force de la feuille en favorisant la liaison des fibres par une combinaison de la liaison ionique et, peut-être, de la liaison hydrogène .

### 2.1.5.2 Amidon amphotère

La modification cationique, particulièrement l'éthérification d'amidon en amine tertiaire ou quaternaire (sel d'ammonium), a été combinée avec d'autres traitements pour pouvoir intégrer des groupes anioniques et non ioniques sur la même molécule d'amidon. L'objectif était de développer des produits à grande valeur ajoutée. Par exemple, l'introduction des groupes phosphates anioniques dans les amidons cationiques par la réaction avec les sels phosphate [75]



ou génère des produits avec une meilleure rétention de colorant dans des conditions variables de fabrication du papier.

Un aspect important de cette modification est l'équilibre entre des groupes cationiques et des groupes anioniques. Un intervalle préféré pour un diéthylaminoéthyl-éther d'amidon qui contient des substitués d'ester de phosphate est de 0,07-0,18 moles de groupes anioniques par mole de groupes cationiques [75].

Des amidons amphotères ont été également synthétisés par l'introduction des groupes de sulfosuccinate ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COSH}$ ) dans les amidons cationiques [76]. Ceci est accompli en ajoutant des groupes des groupes maléate à un amidon cationique et en attaquant le lien double du groupement maléate avec du bisulfite de sodium. Le produit résultant contient des groupes d'ester de sulfosuccinate (0,02 DS) et des groupes d'éther diéthylaminoéthyl possédant un DS de 0.03 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}$ ). Un dérivé semblable peut être préparé en éthérifiant l'amidon cationique avec l'acide 3-chloro-2-sulfopropionique [77].

D'autres types de réactifs ont été employés pour insérer les groupes anioniques [78,79,80,81]. Par exemple, des groupes carboxyliques ont été créés en faisant réagir l'amidon avec le chloroacétate de sodium ou par oxydation avec l'hypochlorite. L'oxydation des amidons cationiques par hypochlorite génère des produits qui peuvent être utilisés comme «*coating binders*» [79, 80, 81]. La modification peut être étendue par l'introduction de groupes non ioniques ou hydroxyalkyles par traitement avec de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène [82,83]. De même, des dérivés hydroxyalkyles cationiques ont été préparés pour servir d'additifs utiles lors de la fabrication du papier [84,85].

Des amidons amphotères utiles en tant qu'additifs de force sec et humide ont été préparés par la xanthation des diéthylaminoéthyléthers, ou 2 (hydroxypropyl)éthers, d'amidon de triméthylammonium [86]. Des amidons amphotères peuvent résoudre partiellement le problème de poix en remplaçant l'amidon cationique et nous permettre d'établir aisément une balance de charge pour chaque système («*custom design of charge balance*»).

## **2.2 Quantification des amidons**

### **2.2.1 Spectrométrie d'absorption UV-Visible**

Les interactions des radiations lumineuse et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1,100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental [87]. Cette partie du spectre, désignée par UV-Visible, parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales, hormis sur la présence d'insaturations dans les molécules. Elle a, par contre, beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer et Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible. Cette méthode apparaît comme le cheval de labour de tout laboratoire d'analyses. Elle s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le domaine concerné mais aussi à tous ceux qui conduisent de manière indirecte à une espèce qui permet une mesure d'absorbance.

On dispose d'un grand choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multi composants. De plus, la chromatographie liquide et l'électrophorèse capillaire ont favorisé le développement de détecteurs UV-Visible perfectionnés, à l'origine d'un mode très courant d'obtention des chromatogrammes, accompagné de possibilités d'identification et de quantification des composés.

#### **2.2.1.1 Généralités sur le domaine spectral**

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche infrarouge (respectivement 185-400, 400-700 et 700-1,100 nm). La plupart des spectromètres commerciaux couvrent la gamme allant de 185 à 900 nm. La limite inférieure des appareils est assujettie à la nature des matériaux optiques et de l'atmosphère qui deviennent opaques en dessous de 190 nm. Pour gagner encore 10 ou 20 nm vers les courtes longueurs d'onde, les spectres sont obtenus sous vide : c'est le domaine de l'UV lointain.

### 2.2.1.2 Exploitation des spectres en analyse quantitative

Le domaine spectral de l'UV-Visible, le plus anciennement connu parce qu'il englobe la partie visible du spectre, est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Il n'est pas nécessaire que le composé à doser comporte initialement un chromophore si, préalablement à la mesure, on le transforme en un dérivé qui, lui, contiendra un chromophore et absorbera la lumière. Par cet artifice, il devient possible de doser des espèces chimiques qui n'ont pas initialement d'absorption exploitable, soit parce qu'elle est très faible, soit parce qu'elle est dans une partie du spectre où coexistent d'autres absorptions qui interfèrent.

A cette fin, la mesure d'absorbance est précédée d'une transformation chimique qui doit être à la fois spécifique, totale, rapide, reproductible, et conduire à un dérivé stable en solution. C'est le principe des tests colorimétriques.

### 2.2.1.3 Loi de Beer et Lambert

Beer, physicien allemand du XIX<sup>e</sup> siècle, a laissé son nom à une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. On associe à ses travaux ceux du mathématicien français Lambert qui avait, au XVIII<sup>e</sup> siècle, posé les bases de la photométrie. Il en est résulté la loi de Beer et Lambert présentée ici sous sa forme actuelle :

$$A = \epsilon b C \quad (2.1)$$

**A** désigne l'absorbance, paramètre optique sans unités, accessible au moyen du spectrophotomètre, **b** est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée, **C** la concentration molaire et  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure. Ce coefficient intrinsèque du composé, dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Généralement on connaît sa valeur pour la seule longueur d'onde du composé à son maximum d'absorption. Cette valeur, qui correspond à l'absorbance d'une solution de concentration 1 M, de 1 cm d'épaisseur, peut varier sur une large plage allant de 0 à plus de

200 000. En désignant par **m**, la masse de composé par litre et par **M** la masse molaire (exprimées en grammes), l'expression (2.1) devient :

$$A = \epsilon b m / M \quad (2.2)$$

Dans l'expression 2.1 et 2.2, l'absorbance A est représentée par l'une ou l'autre des expressions suivantes :

$$A = \log I_0 / I \text{ ou } A = \log 1/T \quad (2.3)$$

#### **2.2.1.4 La mesure d'absorbance d'amidon**

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer et Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique;
- les concentrations doivent être faibles;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques;
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

Expérimentalement, on commence généralement par construire une courbe d'étalonnage  $A = \mathfrak{F}(C)$  à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser, soumises au même traitement que l'échantillon. Cette courbe est le plus souvent assimilable à une droite pour les solutions diluées. Elle permet de déduire la concentration  $C_x$  de l'inconnue.

Comme on a mentionné que les composants d'amidon montrent une coloration caractéristique quantitative dans la zone de UV-Visible après réaction avec l'iode. Donc cette coloration permet de mesurer quantitativement la quantité d'amidon présente dans une solution en mesurant l'absorbance de cette solution colorée par l'iode dans les conditions de la loi de Beer avec une longueur d'onde de 600 nm.

## 2.2.2 Méthode par réflectance

### 2.2.2.1 Théorie de Kubelka-Munk

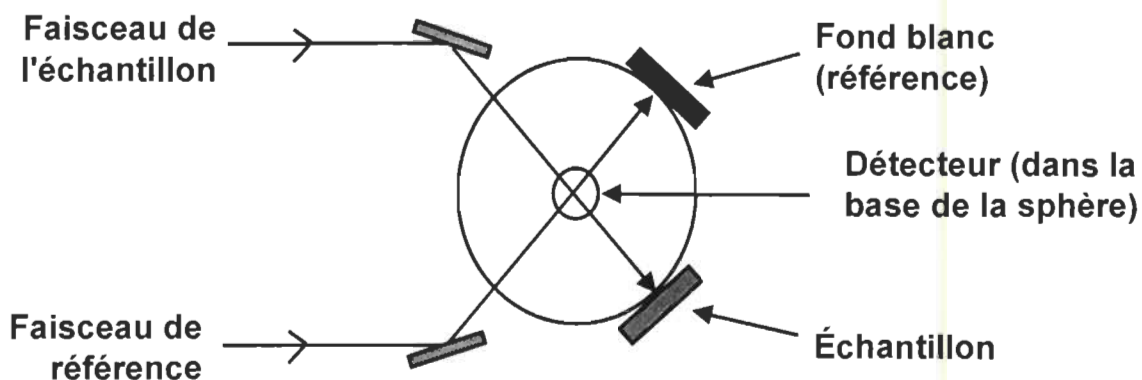
On peut mesurer quantitativement la quantité d'amidon présente dans une solution en mesurant l'absorbance de cette solution. Par contre, pour mesurer la quantité d'amidon retenu sur une feuille de papier, il faut utiliser la théorie de Kubelka-Munk car la loi de Beer-Lambert ne s'applique que dans le cas de substances transparentes et non diffusantes [88].

Cette théorie, concernée par les paramètres d'absorption de la lumière ( $K$ ) et de dispersion de la lumière ( $S$ ), est représentée le plus généralement par l'expression impliquant la réflectance d'un échantillon opaque à épaisseur infinie [89] ( $R_\infty$ ) donné à l'équation 2.4.

$$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_\infty^2}{2R_\infty} \quad (2.4)$$

### 2.2.2.2 La mesure de la réflectance de l'amidon

Avec la méthode de réflectance, par exemple, on mesure la quantité d'amidon par iodométrie. En effet, l'amidon forme un complexe coloré bleu en présence d'iode. Une feuille de papier ne laisse pratiquement pas passer les photons mais elle les réfléchit dans toutes les directions. On doit donc mesurer la réflectance de la feuille. Cette mesure est faite à l'aide d'une sphère intégrante couplée à un spectrophotomètre. Cet appareil permet de mesurer la quantité de photons qui sont réémis par la feuille de papier. Comme on peut le voir sur le schéma de la Figure 2-6, le faisceau de mesure frappe la feuille. Les photons sont alors réémis dans toutes les directions pour être concentrés au centre de la sphère où se trouve un détecteur. Par ailleurs, le faisceau de référence va lui frapper une pastille de Téflon (préalablement calibrée et servant de référence).



**Figure 2-6 Schéma de la sphère intégrante**

À l'aide des mesures de réflectance, on peut évaluer des valeurs de  $K/S$  à l'aide de l'équation 2.4. Pour pouvoir faire cette mesure, on doit avoir un grammage supérieur ou égal à  $4 \text{ g.m}^{-2}$ .

On peut dériver une expression applicable à mesurer d'amidon sur pâte, comme donné dans l'équation 2.5. On trouve que la quantité d'amidon qui est sur la feuille est en relation directe avec la réflectance de la feuille à une longueur d'onde donnée.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_T - \left(\frac{K}{S}\right)_{NT} = \Delta\left(\frac{K}{S}\right) = aC_s + b \quad (2.5)$$

Comme on le voit sur cette équation (2.5), si on mesure la réflectance d'une feuille contenant de l'amidon et traitée avec de l'iode (T) ainsi que la même feuille non traitée à l'iode (NT), on obtient une valeur de  $\Delta(K/S)$  qui est relié à la quantité d'amidon présent sur la feuille ( $C_s$ ). Si on fixe le pH, le volume et la concentration de la solution d'amidon,  $\Delta(K/S)$  va varier linéairement avec  $C_s$ . Donc, pour vérifier si cette méthode donne des résultats acceptables, on traite par exemple une feuille avec 0.5% d'amidon, on ajoute la solution d'iode et on mesure la réflectance de la feuille obtenue. On mesure ensuite l'absorbance de l'eau blanche de façon à pouvoir calculer la quantité d'amidon qui est resté sur la feuille par différence de concentrations. Ensuite, on porte  $\Delta(K/S)$  en fonction de l'amidon retenu sur la feuille. Si la relation est linéaire, c'est donc dire que la relation est efficace pour ce type d'amidon [90].

Il faut noter ici que nous assumons que le taux de pénétration de l'amylose et de l'amylopectine à la surface des fibres est la même et que la pénétration de ces composants dans la fibre sont les



mêmes. Si ce n'est pas le cas, il pourrait en résulter des modifications dans le dosage utilisant la méthode de Kubelka-Munk.

### 2.2.3 Méthode par mesure de la demande de charge

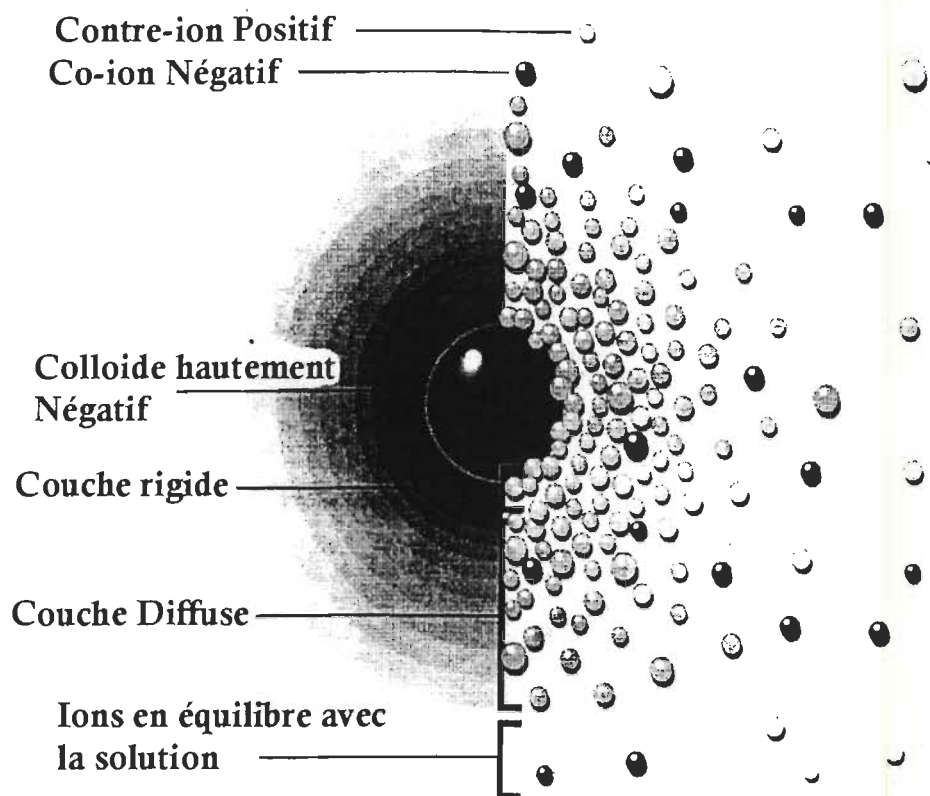
Comme mentionné dans le but, ce que nous tentons de faire dans ce projet est de mettre au point une méthode adéquate pour doser les amidons modifiés dans les eaux blanches. La méthode par réflectance peut être utilisée pour doser les amidons modifiés dans les eaux blanches, mais cette utilisation sera sélective selon les différents types d'amidon [90].

Pour doser nos amidons, nous allons utiliser une de leurs propriétés fondamentales : les amidons modifiés possèdent des groupements cationiques qui peuvent être quantitativement mesurés par ce qu'on appelle la demande cationique de charge. En effet, à l'aide d'un appareil appelé ECA (*«electrokinetic charge analyser»*), on peut mesurer le "courant d'écoulement" (*«stream current»*), une mesure qui est en fait une mesure indirecte du potentiel zêta,  $\zeta$ , de la solution). Pour comprendre le phénomène de potentiel zêta, il est important de connaître la notion de double couche (Figure 2-7) [91].

En effet, lorsqu'un ion chargé est en solution, une couche très compacte de contre-ions (ions de charge opposée) se forme autour de l'ion. Il est important de noter que tous les ions, absorbés, dans la double couche, ou dans le cœur de phase, sont en équilibre.

Cette structure forme une sphère appelée sphère rigide ou couche de Stern. Autour de cette sphère se retrouve une autre couche moins concentrée contenant des contre-ions mais aussi des co-ions. Cette région est appelée sphère diffuse. La Figure 2-7 illustre notre propos [91]. Stern a introduit le concept d'ions absorbés, mais ceux-ci ne sont pas tenus en considération par Gouy-Chapman.

Étant donné que la sphère rigide est solidement ancrée à la charge et que la sphère diffuse l'est peu, la jonction entre les deux est une indication de la mobilité de la charge dans un champ magnétique. Le potentiel zêta est donc la différence de potentiel entre la jonction des deux sphères et un point de la solution. Normalement, pour mesurer le potentiel zêta, on peut, à l'aide d'un microscope, calculer la vitesse des ions dans un champ magnétique. Par contre, dans notre cas nous avons besoin d'une mesure en continue.



**Figure 2-7 La double couche électrique - Modèle de Gouy-Chapman**

C'est ici que le courant d'écoulement est très pratique. En effet, lorsqu'on force un liquide à passer dans un tube, on crée un courant électrique (c'est le courant d'écoulement) et une différence de potentiel entre les extrémités du tube. Des particules contenues dans la solution vont s'adsorber sur la paroi du tube et vont changer le potentiel zêta de la paroi. En fait, le courant d'écoulement et le potentiel de flot de la paroi reflète le degré du potentiel zêta des particules en suspension [91].

En pratique, l'appareil utilisé consiste en un piston qui fait un mouvement vertical de va et vient dans un tube muni d'une électrode à chacun des bouts (Figure 2-8). Lorsque le piston est en mouvement, la solution crée un potentiel sur la paroi du tube qui est enregistré et amplifié par le détecteur. Cependant, les valeurs obtenues de courant d'écoulement ne peuvent être utilisées qu'à titre indicatif et non pour faire une étude quantitative. Pour y parvenir, on procède à un titrage avec un standard pour ramener le potentiel zêta à zéro. On obtient ainsi une valeur de demande de charges, qui est directement proportionnelle à la quantité de charges présentes dans la solution [91].



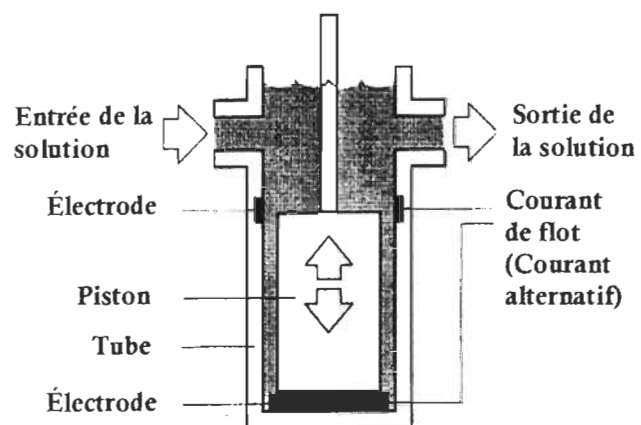


Figure 2-8 Appareil de mesure de potentiel zêta en continue

## Chapitre 3 - Expérimentations

### 3.1 Matériel et méthode

#### 3.1.1 Pâtes

La pâte semi blanchie des résineux provenait de la compagnie Abitibi-Consolidated division Wayagamak, Trois-Rivières. Les propriétés, tel que le degré de blancheur et le pourcentage de fine, etc. sont présentée dans le Tableau 3-1. La pâte a été conservée réfrigérée à 5°C pendant la durée du projet.

Tableau 3-1 Propriétés de la pâte kraft semi blanchie utilisé

<u>Structure</u>	
Grammage (g / m <sup>2</sup> )	62.16
Volume spécifique (cm <sup>3</sup> / g)	1.53
Densité (g / cm <sup>3</sup> )	0.65
Pourcentage de fine, %	3.5
<u>Résistance</u>	
Longueur de rupture (km)	6.31
Allongement (%)	3.78
Énergie de rupture (cm * gf)	154.90
Indice d 'éclatement (kPa * m <sup>2</sup> / g)	5.99
Indice de déchirure (mN * m <sup>2</sup> / g)	18.02
<u>Optique</u>	
Blancheur, %ISO	70.13

#### 3.1.2 Les amidon utilisés lors des expérimentations

La caractérisation et la concentration des amidons utilisés sont présentées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 La caractérisation et la concentration des amidons utilisés (Les valeurs sont obtenues des solution d'amidon de 10ppm)

Type d'amidon		Courant d'écoulement («streaming current»), mA
Amidon régulier	Cationique	3.8
	amphotère	1.69
Amidon cireux («waxy»)	Cationique 1	8.06
	Cationique 2	6.53
	Amphotère 1	3.03
	Amphotère 2	2.11

### 3.1.3 Autres produits chimiques utilisés lors des expérimentations

La caractérisation, la concentration, la fonction et l'utilisation des produits chimiques utilisés sont présentées dans le Tableau 3-3.

*Tableau 3-3 La caractérisation, la concentration, la fonction et l'utilisation des produits chimiques*

Produit	Caractérisation	Concentration	Fonction	Utilisation
Iode	Solide		Coloration	réflectance
Iodure de potassium	Solide		Coloration	réflectance
Acide acétique	Liquide		Solution tampon	réflectance
Hydroxyde de sodium	Solide	98+%	Ajustement du pH	Méthode ECA
Polyvinylsulfate de potassium (PVSK)	Liquide	1%, 5%	Titants	Méthode ECA
Chlorure de polydiallyldiméthylammonium (polyDADMAC)	Liquide	1%, 5%	Titants	Méthode ECA

## 3.2 Méthodes

### 3.2.1 Préparation de la solution d'amidon

Afin de distribuer l'amidon également dans la solution et le faire réagir plus vite avec les autres composants dans la solution, il vaut mieux ajouter l'amidon sous forme de solution. Les amidons sont des poudre. Alors premièrement il faut préparer la solution d'amidon selon une certaine procédure : la solution d'amidon est de 0.1%, parce qu'une solution de concentration plus élevé que 0.1% sera trop visqueuse.

Matériel : Plaque chauffante, thermomètre bécher de 600 mL, agitateur magnétique

Produits : Eau déminéralisée, amidon cireux cationique, amidon cireux amphotère et amidon régulier cationique (Produits Nacan Ltée)

Méthode :

- Peser environ précisément 0.6 g d'amidon en poudre

- Verser quantitativement dans un bécher de 600 mL
- Ajouter environ 500 mL d'eau distillée
- Tout en brassant à l'aide d'un agitateur magnétique, chauffer la solution jusqu'à 95°C pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir, verser dans un ballon de 500 mL et compléter au trait de jauge.

### 3.2.2 La solution d'iode

Un moyen très connue pour identifier la présence d'amidon est d'ajouter de l'iode pour observer la formation d'un complexe bleu. De plus, on essaye de quantifier l'amidon retenu sur le papier selon cette couleur.

Matériel : Ballon de 1 L, b cher de 100 mL

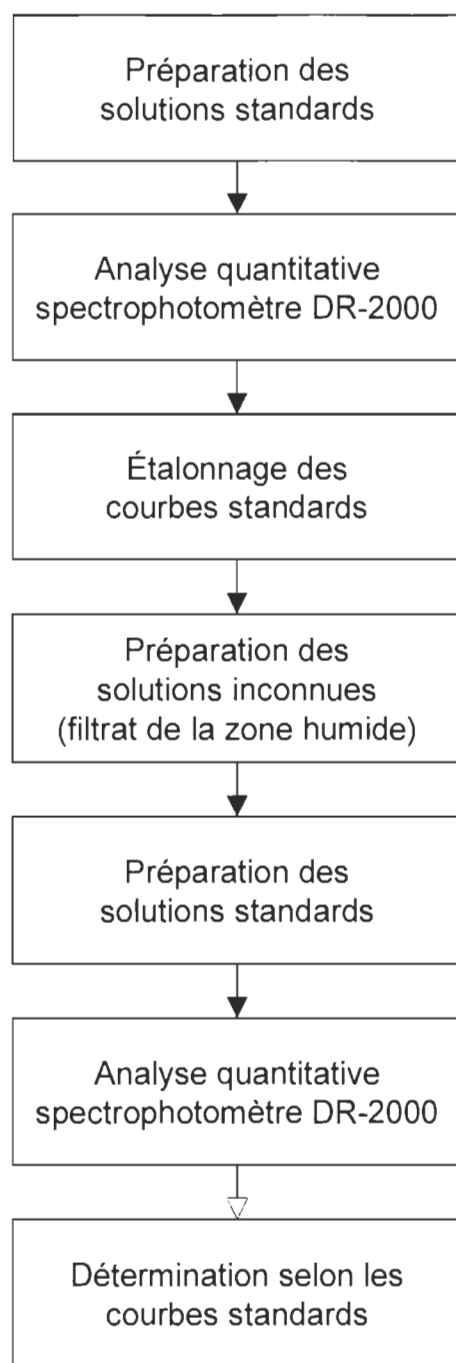
Produits : Iode, iodure de potassium, acide acétique, eau distillée.

Méthode [92] :

- Ajouter 1 g d'iode et 7 g de KI dans 50 mL d'eau. Brasser jusqu'à dissolution
- Transférer dans un ballon d'un litre contenant 18 mL d'acide acétique et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

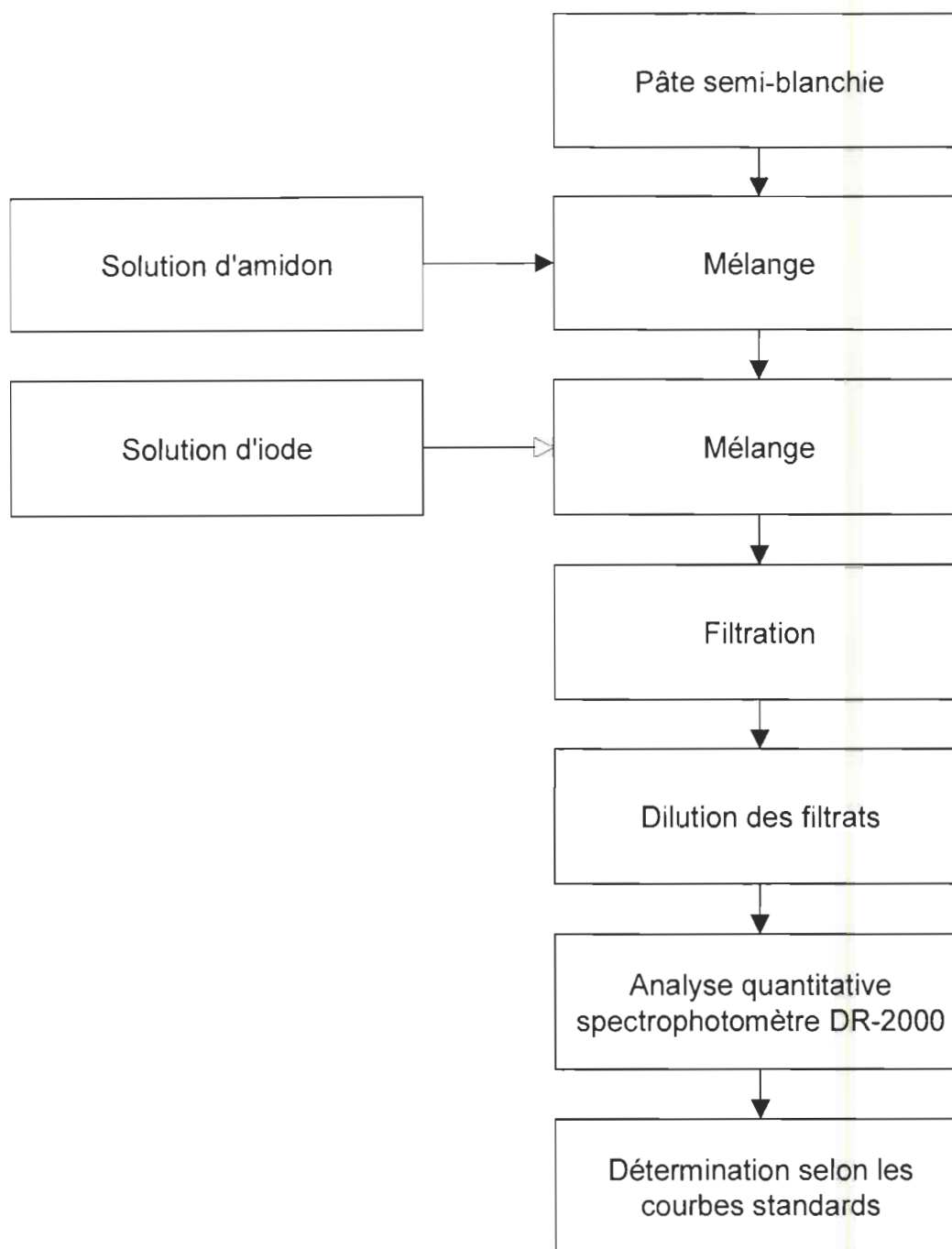
### 3.2.3 Méthode de dosage par UV-Visible (Lois de Beer-Lambert)

La méthode est basée sur la Loi de Beer-Lambert qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. Les étapes du dosage de la solution inconnue à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible sont présentées à la Figure 3-1.



**Figure 3-1 Schéma de la méthode du UV-Visible (Beer-Lambert) pour analyser une solution inconnue**

On sait que la réaction entre l'amidon et l'iode génère une complexe bleu qui peut absorber les lumière dans les zone de la UV-Visible. Cela permet d'utiliser la méthode UV-Visible pour analyser la concentration d'amidons inconnus comme la concentration d'amidon perdu dans le filtrat de la zone humide. Le schéma de ce procédé est montré à la Figure 3-2. Les produits utilisés dans cette détermination sont montrés au Tableau 3-4.



**Figure 3-2** Schéma de la préparation des solution inconnue d'amidon perdu dans la filtrat de but humide au laboratoire

*Tableau 3-4 Les matériel et les produits pour analyser le perte amidon dans le filtrat*

Appareil	Produits
Spectrophotomètre DR-2000	Pâte kraft semi blanchie
Cuver classique en verre à 1 cm	Amidons
Jarre à drainage dynamique	Iode
Erlenmeyer à vide	
Filtre Büchner en Pyrex	
Ballons volumétriques de 500 mL et 50 mL	

### 3.2.4 Établir la courbe standard d'amidon

Les courbes de calibration sont faites à partir de différentes solutions d'amidon de concentrations connues dont on mesure l'absorbance à 681 nm après avoir ajouté la solution d'iode (section 3.2.2). Afin d'établir la courbe standard de la solution d'amidon, on prend la solution d'amidon qu'il est fait selon les procédure mentionné avant (section 3.2.1), et on fait une série de différentes concentration dans un ballon de 50 mL, puis on ajoute 5 mL de HCl 6N et 2 mL de la solution iodée (1g/L I<sub>2</sub> et 7 g/L KI) et compléter au trait de jauge avec l'eau distillée. Par la suite on mesure l'absorbance avec le spectrophotomètre UV-Visible DR-2000 à 681 nm avec le cuver classique en verre de 10 mm.

#### 3.2.4.1 Déduire la concentration d'amidon inconnue dans le filtrat

- Prendre 1.3 g de pâte sèche;
- Ajouter une certaine quantité d'eau pour que le système ait 43.3 mL au total, parce qu'il faut préparer la consistance de la pâte à 3%, donc si on prends 1.3 g de pâte sèche, ça prends 43.3 g d'eau, soit 43.3 mL d'eau)
- Agiter;
- Ajouter l'amidon aux concentrations suivantes : 0%, 0.5 %, 1% et 1.5 %);
- Attendre 30 secondes (temps de rétention);
- Ajouter 25 mL de la solution tampon (1g/L I<sub>2</sub> et 7g/L KI, 18 mL/L acide acétique);
- Filtrer dans un filtre Büchner en Pyrex;

- À l'aide d'un erlenmeyer à vide connecté au filtre Büchner en Pyrex, évacuer l'eau du système de façon à obtenir une garniture sur le tamis du réservoir;
- Placer la feuille sur une plaque métallique et laisser sécher pour quelques jours;
- Récupérer l'eau blanche et transférer dans un ballon volumétrique de 50 mL, compléter au trait de jauge et mesurer l'absorbance à 681 nm.
- Déduire la concentration d'amidon dans le filtrat correspondante à l'aide de la courbe de calibration.

### 3.2.5 Méthode de dosage par la méthode de réflectance

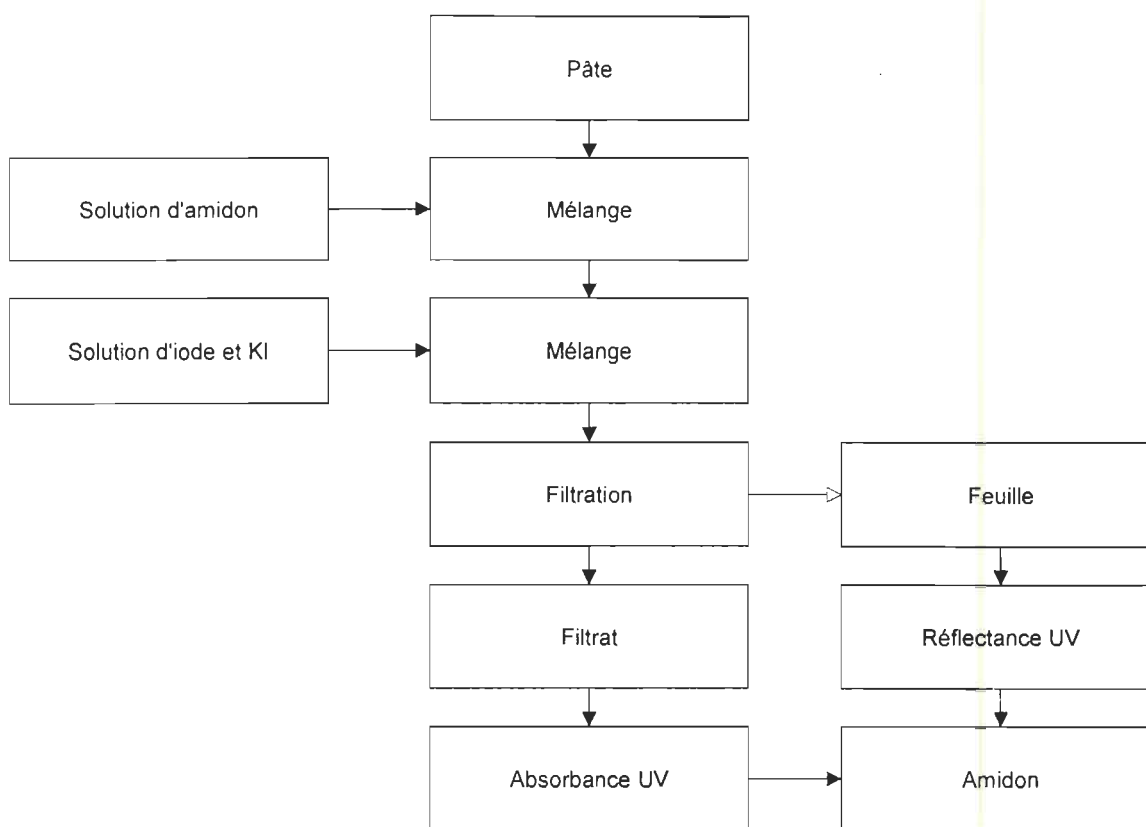
La méthode que nous avons utilisée est similaire à celle décrite dans l'article de Boczkowski [92]. Cette méthode est basée sur le fait que la réaction entre l'amidon et l'iode peut créer un complexe bleu. En principe, plus l'amidon est retenu dans le papier, plus foncée sera la couleur du complexe obtenu, et la valeur de réflectance UV changera en fonction de cette couleur.

Prendre la pâte standard pour mesurer la valeur de  $\Delta(K/S)$ . Cette pâte est nommée 'standard' à cause de sa concentration d'amidon (rétention d'amidon) peut être déduite par leur perte d'amidon connu dans le filtrat mesuré par UV-Visible et leur quantité initiale d'amidon ajouté connu. La pâte standard est préparée en forme de gâteau («*pad*») pour mesurer la valeur de  $\Delta(K/S)$  par la méthode de réflectance UV-Visible selon la théorie de réflectance. On peut alors établir la courbe standard entre la valeur de  $\Delta(K/S)$  et la quantité d'amidon dans la pâte. La courbe standard sera utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'amidon dans les échantillons de pâte.

Une quantité de 1,3 g pâte sèche est utilisée et ajoutée au mélange de la solution tampon (1g /litre  $I_2$  et 7 g/litre KI, 18 mL/litre acide acétique). Une opération de filtration est effectuée dans un filtre Büchner en Pyrex. Le «blanc» sans iode est obtenu aussi pour chaque pâte standard. La mesure de réflectance est faite à une longueur d'onde effective  $681 \pm 29$  nm (entre 652 nm et 710 nm, selon la référence) Le procédé de méthode de réflectance est montré à la figure Figure 3-3.



Le matériel et les produits utilisés à cette expérience sont montré au Tableau 3-5.



**Figure 3-3 Schéma de la méthode de dosage par la réflectance**

**Tableau 3-5 Les matériel et les produits pour le méthode de réflectance**

Appareil	Produits
Spectrophotomètre CARY 3 équipé d'une sphère intégrante	Pâte kraft semi blanchie
Cuver classique en verre de silice à 1 cm	Amidons
Jarre à drainage dynamique	Iode
Erlenmeyer à vide	
Pyrex Büchner Filtre	
Ballons en volume de 500 mL et 50 mL	

Les étapes de cette méthode sont :

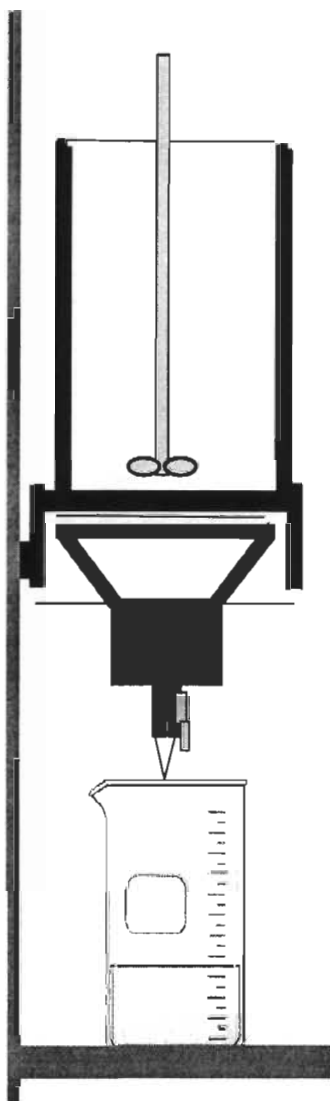
- Prendre 1.3 g de pâte sèche
- Ajouter de l'eau pour un volume final de 43.3 mL et agiter
- Ajouter l'amidon : 0%, 0.5 %, 1% et 1.5 %
- Attendre 30 secondes (temps de rétention)

- Ajouter 25 mL de la solution tampon (1 g/litre  $I_2$  et 7 g/litre KI, 18 mL/litre acide acétique) ou de la solution tampon sans l'iode pour le blanc
- Filtrer dans un filtre Büchner en Pyrex
- À l'aide d'un erlenmeyer à vide connecté au filtre Büchner en Pyrex, évacuer l'eau du système de façon à obtenir un gâteau de pâte sur le tamis du réservoir
- Placer la feuille sur une plaque métallique et laisser sécher pour quelques jours.
- Récupérer l'eau blanche et transférer dans un ballon volumétrique de 50 mL, compléter au trait de jauge et mesurer l'absorbance à 600 nm. Déduire la concentration d'amidon correspondante à l'aide de la courbe de calibration puis calculer la quantité d'amidon dans la feuille.
- Mesurer la réflectance des feuilles à 681 nm puis calculer la valeur de  $\Delta(K/S)$ .
- Établir la courbe standard entre la valeur de  $\Delta(K/S)$  et la quantité d'amidon dans la pâte.

### 3.2.6 La Jarre à drainage dynamique

Pour simuler la machine à papier lors de la formation de la feuille et le recueillement de l'eau blanche, on utilise un appareil appelé «jarre à drainage dynamique» (DDJ, Figure 3-4) qui consiste en un cylindre couplé à un mélangeur.

Lorsque le temps de mélange voulu est atteint, on ouvre la valve et l'eau s'écoule au travers du tamis qui est placé au fond du réservoir et qui simule la toile de formation. Il y a plusieurs paramètres qui influencent la qualité des eaux blanches et le pourcentage de rétention de l'amidon, des fines et des autres particules. Ce qui est important pour nous, c'est de garder ces paramètres constants. Ainsi, le volume d'eau utilisé, la quantité de pâte utilisée, la vitesse de brassage et le temps de brassage de plus que le temps de rétention resteront constants durant toutes les expérimentations.



**Figure 3-4 Jarre à drainage dynamique**

### **3.2.7 Mesures par ECA**

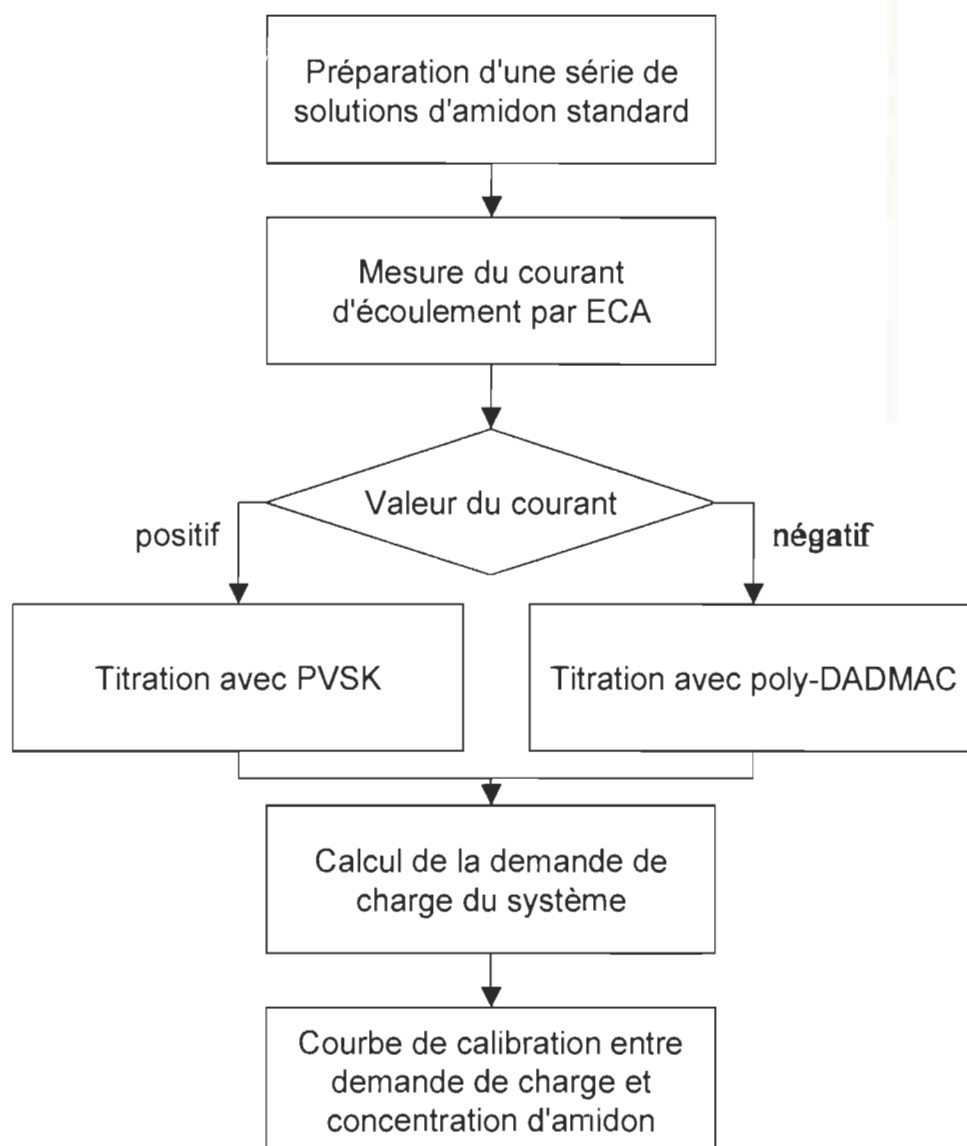
La méthode ECA permet de déterminer la charge électrique caractéristique de la pâte et de divers systèmes complexes. Cette méthode relie la charge caractéristique à l'adsorption et aux changements finaux de propriétés de la feuille.

On utilise cette méthode pour déterminer le perte d'amidon dans l'eau blanche après une procédé de bout humide avec l'amidon modifié. Les essais inclut trois procédé :

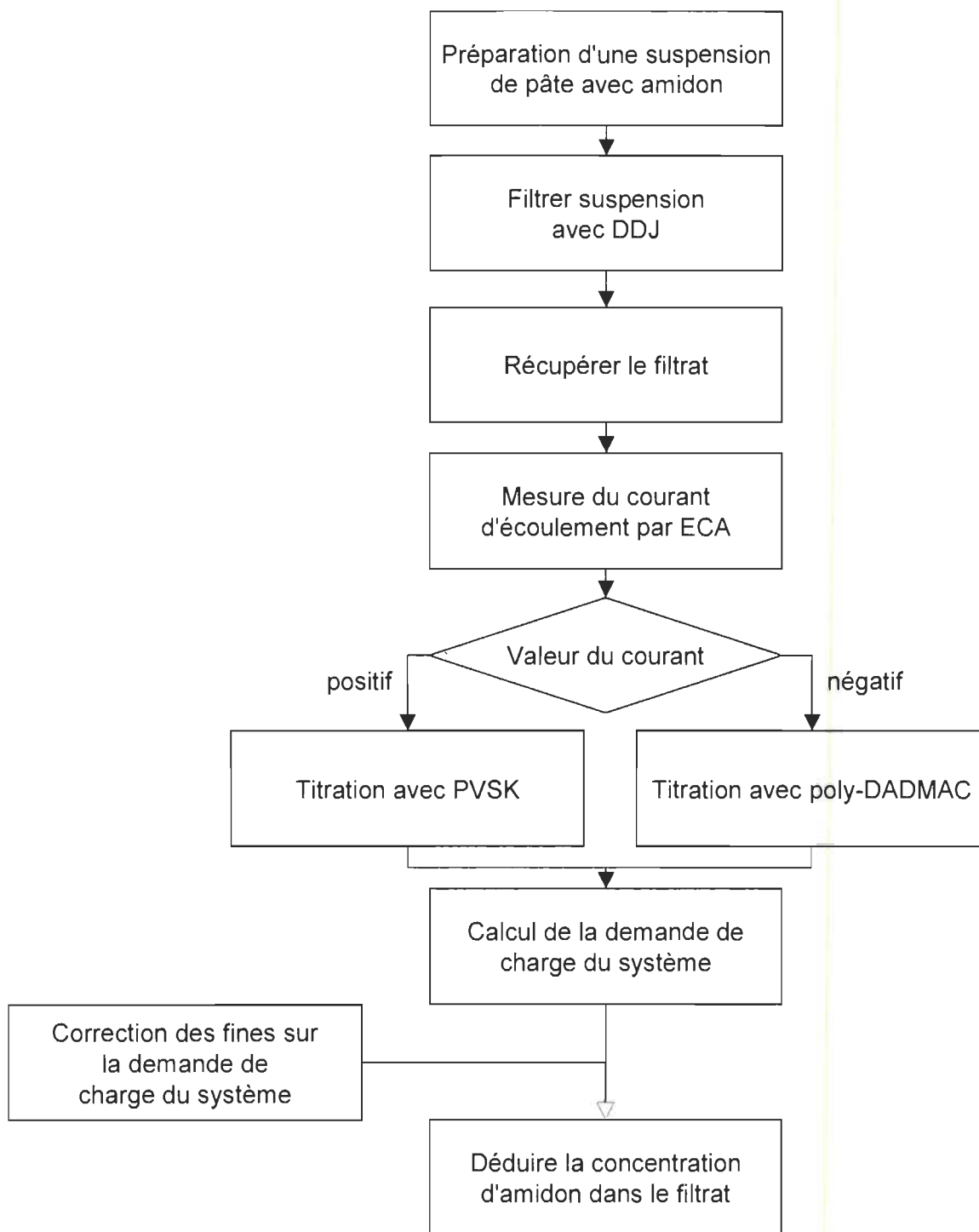
- établir la courbe standard par ECA entre la demande de charge et la concentration d'amidon (Figure 3-5)

- analyser la demande de charge de l'eau blanche par ECA
- déterminer la perte d'amidon dans l'eau blanche par ECA (Figure 3-6) après avoir fait une correction pour la demande de charge des fines dans l'eau blanche(Figure 3-7).

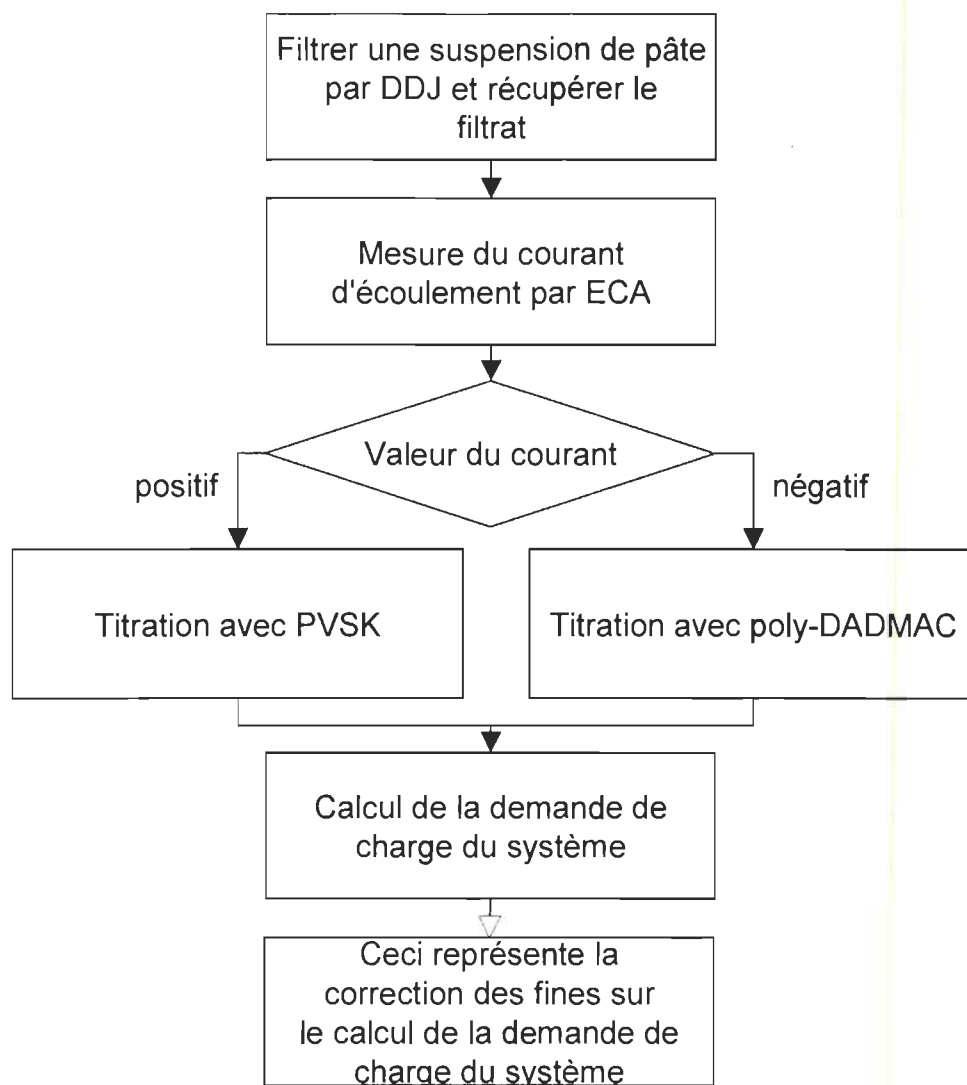
La Figure 3-5, la Figure 3-6 et la Figure 3-7 montrent les procédés pour établir la courbe standard, pour déterminer la perte d'amidon dans l'eau blanche, et pour effectuer la mesure de correction des fines dans l'eau blanche. Et le Tableau 3-6 montre le matériel et les produits utilisés à cette fin.



**Figure 3-5** Le schéma de procédé pour établir la courbe standard de ECA



**Figure 3-6** Schéma du procédé pour déterminer la perte d'amidon dans l'eau blanche



**Figure 3-7** Schéma du procédé pour déterminer la correction des fines dans l'eau blanche

*Tableau 3-6 Le matériel et les produits utilisés pour la méthode ECA*

Appareil	Produits
Appareil ECA	Pâte kraft semi blanchie
Titrateur automatique	Solutions d'amidon
Jarre à drainage dynamique	NaOH 0.1M
	Eau déminéralisée
	Chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PolyDADMAC)
	Polyvinylsulfate de potassium (PVSK) ( <i>Chemtrac Systems Inc.</i> )

Les étapes détaillées de cette méthode sont expliquées ci-après :

### **3.2.7.1 Préparation des solution standard d'amidon**

Ajouter différent volume de solution d'amidon concentré afin d'avoir une série de solution standard dont les pourcentages d'amidon sont de 0%, 0.5%, 1%, 1.5% par rapport 2.5 g de pâte sèche. Le volume de chaque solution standard d'amidon est de 500 mL. On mesure le courant d'écoulement de cette série de solution standard d'amidon, pour ensuite calculer leur demande de charge.

### **3.2.7.2 Préparation des l'eau blanche avec l'amidon**

- Prendre 3.611 g de pâte sèche et la mettre dans le DDJ et ajuster le volume à 722 mL
- Ajouter l'amidon et ajuster le pH avec du NaOH si nécessaire
- Arrêter le mélangeur pour 30 secondes
- Ouvrir la valve et recueillir au moins 200 mL d'eau blanche

### **3.2.7.3 Préparation de l'eau blanche sans amidon**

Ajouter 2.5 g pâte sèche dans 500 mL d'eau déminéralisée, et agiter dans le DDJ, et puis filtrer. Collecter 175 mL de filtrat et mesurer son courant d'écoulement. Par la suite, calculer sa demande de charge que l'on va en considérer comme la valeur de correction de fine.

### **3.2.7.4 ECA (Analyse électrocinétique de charge)**

- Bien laver le piston et le cylindre du ECA avec de l'eau
- Prendre 175 mL de solution à mesurer
- Placer un agitateur magnétique dans le bécher
- Plonger l'appareil ECA dans la solution
- Quand la valeur de potentiel s'est stabilisée, commencer le titrage avec le standard approprié à l'aide du titrateur automatique (débit : environ 0.05 mL/min.)

- Si le courant d'écoulement est positif, on doit utiliser le PVSK. Dans le cas contraire, c'est le polyDADMAC qui est utilisé.
- Calculer la demande de charge à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Demande de charge} = V_{\text{titrant}} \times C_{\text{titrant}} / V_{\text{échantillon}} \quad (3.1)$$

### 3.2.8 Caractérisation de la pâte

#### 3.2.8.1 Consistance

La concentration de la pâte a été déterminée par la méthode standard D.16 de L'ATCPP. La détermination de la concentration en pâte se fait par gravimétrie. La consistance de pâte est calculée selon l'équation 3.2.

$$C = (W_1 - W_2) / W_3 \quad (3.2)$$

Où C est la consistance de pâte,  $W_1$  est la masse anhydre du gâteau de fibres et du filtre (g),  $W_2$  est la masse anhydre du filtre (g) et  $W_3$  est la masse initiale de la suspension à filtrer (g).

#### 3.2.8.2 Siccité

La détermination de la masse sèche a été effectuée avec la norme standard A.2 de L'ATCPP. Un échantillon de 0,5 g de pâte sec est pesé précisément dans une bouteille tarée. Puis les bouteilles sont introduites dans le four pendant une heure à 105°C. Après cette période, les bouteilles sont introduites dans un dessiccateur pour une période de 30 minutes.

Le siccité de la pâte est calculé selon l'équation 3.3.

$$\text{Siccité de la pâte \%} = 100(W_1 - W_2) / (W_1' - W_2') \quad (3.3)$$

où  $W_1$  est le poids de la bouteille avec la pâte sèche avant le chauffage,  $W_2$  est le poids de la bouteille tarée avant le four;  $W_1'$  est le poids de bouteille avec la pâte sèche après le four,  $W_2'$  le poids de la bouteille tarée après le four.



### 3.2.8.3 Viscosité

La méthode standard de G 24 P de l'ATCPP a été utilisée pour déterminer la viscosité de la pâte. Cette méthode utilise une solution de cupriéthylènediamine (CED) pour dissoudre la cellulose.

Une masse de 0,25 g de pâte sèche est pesé précisément. L'échantillon est mis dans une bouteille de 50 mL avec 25,00 mL de l'eau déminéralisé et des baguettes de cuivre. Un volume de 25,00 mL de CED 1 molaire est ajouté à la suspension de la pâte. Le tout est mis sous atmosphère d'azote pour enlever l'air et éviter d'oxyder le CED par l'oxygène. La bouteille est fermée et agitée pendant une durée de plus de 20 h pour bien dissoudre la pâte. Il est à noter qu'il faut bien distribuer la pâte dans l'eau avant de pipeter la solution de CED. De plus, il faut pré traiter les baguettes de cuivre à l'aide de  $\text{HNO}_3$  concentré pour en nettoyer la surface. Après dissolution de la pâte, la viscosité de la solution de CED de la pâte est mesurée à l'aide d'un viscosimètre dans le bain thermostaté à  $25,0 \pm 0,1$  °C.

### 3.2.8.4 Rétention d'amidon

On mentionne que la rétention de l'amidon dans la pâte est une facteur important pour le procédé de la zone humide. En se basant sur les valeurs d'amidon ajoutées et perdues que l'on a obtenu par la méthode de Beer-Lambert, on peut calculer la rétention totale d'amidon dans la pâte selon l'équation suivante :

$$R_a = W_{aa} - W_{ap} \quad (3.4)$$

ici  $R_a$  est la rétention totale d'amidon dans la pâte,  $W_{aa}$  est la quantité d'amidon ajouté et  $W_{ap}$  est la quantité d'amidon perdue dans le filtrat.

On peut obtenir  $C_s$ , la rétention d'amidon présent sur la pâte ou la feuille, par l'équation suivant qui relie la valeur de la rétention totale d'amidon et le poids de pâte sèche, :

$$C_s = R_a / W_p \quad (3.5)$$

ici  $C_s$  est la rétention d'amidon présent sur la feuille; et  $W_p$  est la quantité de pâte sèche.

### 3.2.9 Propriétés de papier

#### 3.2.9.1 Préparation des feuilles de papier

Des échantillons de pâte sont prélevés pour fabriquer des feuilles du laboratoire. Pour chaque échantillon, 5 feuilles de 1,2 g sont destinées aux mesures de la propriété optique (la blancheur ISO), de l'épaisseur, du grammage, du volume massique, de la déchirure, de la résistance à l'éclatement et de la longueur de rupture.

#### 3.2.9.2 Blancheur ISO

L'appareil utilisé pour déterminer le niveau de blancheur des feuilles est le Technibrite micro TB-1C. La notion de luminosité («*brightness*») est associée aux mesures de réflectance de la lumière à 457 nm par un échantillon d'épaisseur infinie. La luminosité est un phénomène physique tandis que la blancheur («*whiteness*») est un phénomène physiologique. Le degré de blancheur (luminosité) est une mesure relative de surface. La norme standard E.1 a été utilisé.

#### 3.2.9.3 Épaisseur

L'épaisseur apparente d'une feuille de papier est définie comme la distance entre deux plaques parallèles, situées de chaque côté de la feuille, sous une pression spécifique de  $1,000 \pm 0,025$  kPa.

#### 3.2.9.4 Grammage

La masse au mètre d'un lot, ou grammage, est la moyenne des masses au mètre carré des éprouvettes issues de l'échantillon du lot considéré. Peser 5 feuilles de laboratoire, selon la siccité de la feuille. Le grammage peut être calculé par :

$$\text{Grammage (en g/m}^2\text{)} = 10 \times W \times S^* \quad (3.6)$$

où W est le poids de 5 feuilles de laboratoire, S est la siccité du papier (%).

#### 3.2.9.5 Volume massique

Le volume massique est défini par la formule suivante :

$$\text{Volume massique} = \text{épaisseur} / \text{grammage} = \text{cm/g/cm}^2 = \text{cm}^3/\text{g} \quad (3.7)$$

### 3.2.9.6 Déchirure

L'objet de l'essai est de mesurer la résistance à la déchirure d'un nombre déterminé (5 feuilles) d'éprouvettes superposées et préalablement entaillées, en exerçant dans des conditions déterminées un effort perpendiculaire au plan des éprouvettes (longueur de direction déchirée de 63 mm). L'indice de déchirure est un quotient du travail de déchirement déterminé dans les conditions de l'essai normalisé. Il est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\text{Indice de déchirure (en mNm}^2/\text{g)} = 100 \cdot D / m \quad (3.8)$$

où D est la résistance au déchirement de 16 plis de papier en mN, m est le grammage en g/m<sup>2</sup>. L'appareil de Elmendorf Tearing Tester est utilisé.

### 3.2.9.7 Résistance à l'éclatement

La résistance à l'éclatement représente la résistance limite d'une éprouvette de papier soumise jusqu'à rupture à une pression uniformément répartie, exercée perpendiculairement à sa surface dans les conditions de l'essai normalisé. Elle permet de calculer l'indice d'éclatement à l'aide de formule suivante :

$$\text{indice d'éclatement (en kPa.m}^2/\text{g)} = P/m \quad (3.9)$$

où P est la pression d'éclatement moyen de 10 échantillons, exprimée en kPa, et m est le grammage du papier en grammes/m<sup>2</sup>. L'appareil utilisé est le Mullen Tester.

### 3.2.9.8 Longueur de rupture

La longueur de rupture indique la longueur d'une bande de papier nécessaire pour causer sa rupture sous son propre poids. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$\text{LR (en km)} = 1000 R / L \times m \quad (3.10)$$

où, LR est la longueur de rupture par traction en km, R est la charge de rupture en kg, L est la largeur de la bande en mm (15 mm), m est le grammage du papier en g/m<sup>2</sup>. L'appareil Instron 4201 est utilisé.

## Chapitre 4 - Résultats et discussions

### 4.1 Méthode de Beer-Lambert

À l'aide de cette méthode, on mesure la quantité d'amidon par iodométrie, parce que l'amidon forme un complexe coloré en présence d'iode. On peut mesurer quantitativement la quantité d'amidon présent dans une solution en mesurant l'absorbance de UV-Visible de cette solution, dans les conditions qui respectent la loi de Beer-Lambert.

#### 4.1.1 Courbes standards des amidons

Selon la loi de Beer-Lambert, il existe une relation linéaire entre l'absorbance ( $A$ ) et la concentration pour des solutions aqueuses translucides et non diffusantes de faibles concentrations dans la zone UV-Visible. Expérimentalement, on commence généralement par construire une courbe d'étalonnage,  $A = \mathfrak{I}(C)$  à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser, par exemple les amidons dans notre expérience, soumises au même traitement que l'échantillon. Cette courbe est nommée la courbe standard. Cette courbe est le plus souvent assimilable à une droite pour les solutions diluées. Elle permet de déduire la concentration  $C_x$  de la solution inconnue.

Dans l'expérience, on établit d'abord la courbe standard de la solution d'amidon. On prend la solution d'amidon, selon les procédures mentionnées avant, on ajoute le volume différent de la solution initiale d'amidon dans un ballon de 50 mL, ajouter ensuite 5 mL de HCl 6N et 2 mL de la solution d'iode (1g/litre  $I_2$  et 7 g/litre KI) et compléter au trait de jauge avec l'eau distillée. Enfin une série de solution d'amidon de référence est prête, dont les concentrations sont démontrées au Tableau 4-1. Par la suite, on mesure leur absorbance à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible DR-2000 à 600 nm dans les conditions ambiantes. La concentration de la solution référence sera calculée comme :

$$C = C_1 V_1 / V_2 \quad (4.1)$$

ou  $C_1$  est la concentration de la solution initiale d'amidon,  $V_1$  est le volume de la solution initiale d'amidon ajouté dans le ballon et  $V_2$  le volume du ballon.

Tableau 4-1 L'absorbance de l'amidon

Amidon régulier				Amidon cireux							
Cationique		Amphotère		Cationique 1		Cationique 2		Amphotère 1		Amphotère 2	
C	Abs	C	Abs	C	Abs	C	Abs	C	Abs		Abs
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.1	0.037	4.1	0.033	5.99	0.021	6.0	0.017	20.4	0.072	20.1	0.053
12.4	0.09	20.5	0.152	12	0.037	12.0	0.035	40.8	0.131	40.2	0.104
				29.9	0.096	30.1	0.083				
				39.6	0.138	60.2	0.183				
				59.9	0.184						
				79.3	0.282						
				99.1	0.358						
pente	0.0074		0.0074		0.0035		0.0033		0.0033		0.0026

Abs : La valeur de absorbance de UV-Visible

C : concentration de l'amidon en ppm

La Figure 4-1 montre la linéarité de l'absorbance pour des solutions aqueuses de concentrations croissantes d'un amidon cationique.

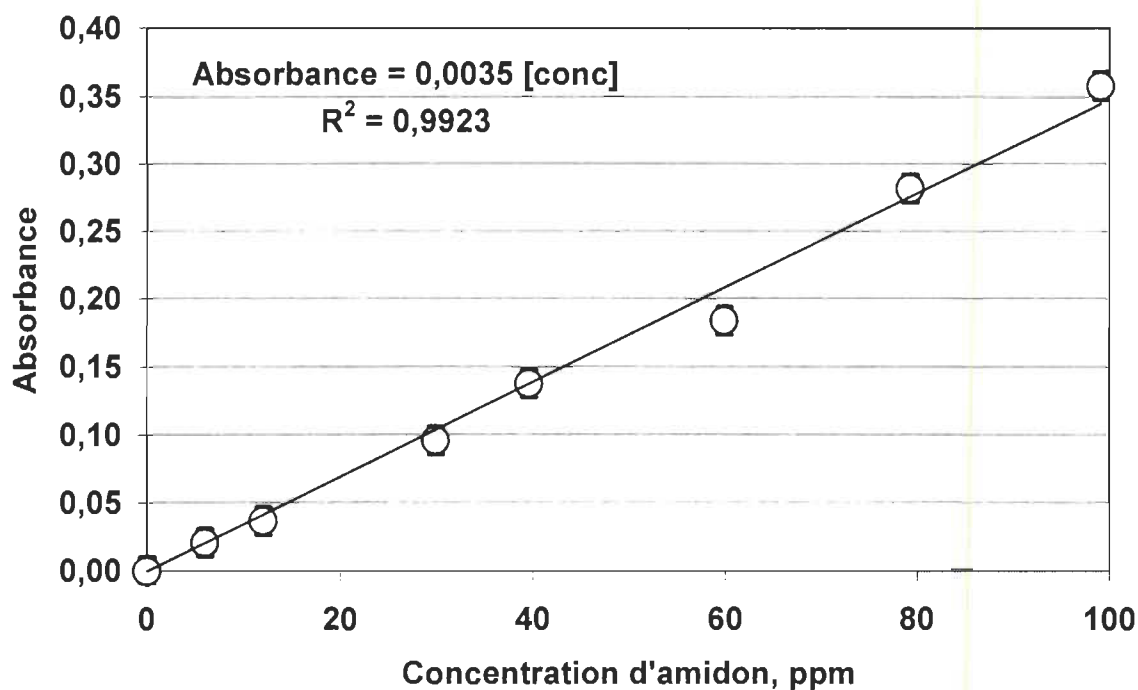
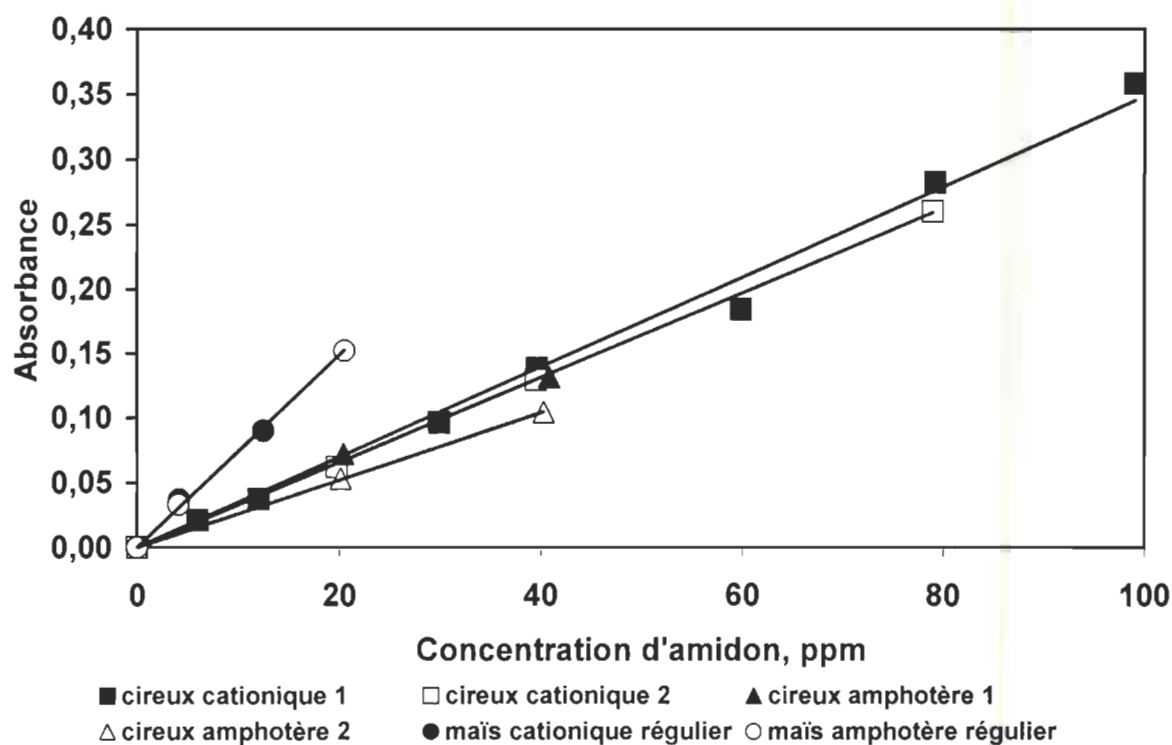


Figure 4-1 La courbe standard pour la calibration de l'amidon cationique  
232

Une relation linéaire est trouvée dans les concentrations variant entre 0 et 100 ppm. Donc, les concentrations d'amidon de l'expérience satisfont la condition de loi Beer-Lambert.

Alors, cette relation linéaire sera utilisée comme la courbe de référence pour savoir combien d'amidon perdu dans le filtrat après un procédé d'addition au bout humide des pâtes.

La Figure 4-2 démontre les absorbances des six sortes d'amidon utilisés en fonction de ces concentrations. Les relations linéaires sont trouvées pour chaque sorte d'amidon utilisé.



**Figure 4-2 L'absorbance des amidons en fonction de la concentration**

Il est possible que l'amylose, à cause de sa structure, s'absorbe différemment de l'amylopectine sur les fibres. Si c'est le cas, il en résulterait une différence dans le rapport amylose/amylopectine dans les eaux blanches par rapport à la proportion initiale de ces deux constituants. Nous ne pouvons toutefois pas mesurer l'impact probable de cette hypothèse sur nos courbes de calibration. Étant donné que les amidons cireux contiennent généralement moins d'amylose que les autres types d'amidon, cela pourrait modifier nos courbes.

Les relations linéaires obtenues montrent que les deux groupes d'amidons, les amidons réguliers et les amidons cireux, sont évidemment très différents. Pour chaque groupe, les pentes linéaires sont presque les mêmes, 0,007 pour l'amidon régulier et 0,003 pour l'amidon cireux. On trouve que les valeurs de pentes linéaires de groupe d'amidon réguliers sont environ deux fois plus élevées que celles du groupe cireux.

Ces résultats indiquent les amidons réguliers sont plus sensibles envers la méthode UV-Visible. Ces résultats vont influencer la méthode de réflectance dont nous discuterons plus tard.

#### 4.1.2 L'influence des fines

La mesure de l'absorbance de la solution d'amidon est basée sur la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que dans le cas de substance transparente et non diffusante. Malheureusement, le système se complique à cause de la présence des fines suspendues dans le filtrat. Lors de ces expériences, nous effectuons une centrifugation pour retirer les fines et mesurer l'absorbance de la solution suite à l'ajout d'une solution d'iode.

Les résultats sont montrés au Tableau 4-2. On y remarque que l'absorbance du filtrat traité ne montre pas de différence comparé à celui du filtrat n'ayant subi aucun traitement. Nous en concluons donc que la quantité de fines dans le filtrat n'est pas assez grande pour influencer la valeur de l'absorbance, et ce à l'intérieur des limites expérimentales. On peut mesurer directement l'absorbance du filtrat sans enlever les fines. Mais il faut noter que ce résultat ne s'adapte pas à toutes les situations, si on change le type de la pâte, il faut vérifier à nouveau si cette approximation s'applique.

Tableau 4-2 *L'effet des fines sur l'absorbance*

No d'échantillon	Absorbance	
	Avant traitement	Après traitement
1	0.005	0.005
2	0.017	0.018
3	0.048	0.048



### 4.1.3 La perte d'amidon dans le filtrat

La mesure de la perte d'amidon est une clé pour obtenir la rétention d'amidon dans la pâte, ce qui est un facteur important pour le procédé de la zone humide. On peut aussi utiliser cette valeur pour vérifier et sélectionner l'amidon le plus convenable et le plus efficace pour les systèmes différents et les besoins différents du client. On prépare une série d'échantillons pour déterminer la perte d'amidon dans le filtrat, puis l'amidon est ajouté dans les pâtes comme une addition en zone humide. Dans chaque échantillon, on ajoute toujours la même quantité de la pâte, soit 1.3 g sur une base de pâte sèche, et la consistance de la pâte est fixée à 3%. Les concentrations d'amidon ajoutées seront de 0 %; 0,5 %; 1 %; 1,5 % d'amidon sur une base de pâte sèche. Après que l'amidon est bien distribué dans la pâte, on ajoute l'iode. Après avoir laissé la réaction procéder un certain temps, on le filtre la suspension. Alors nous obtenons deux choses : un gâteau de fibres et un filtrat. Le gâteau sera séché naturellement et mesuré sur le spectrophotomètre UV-Visible Cary3 pour mesurer la réflectance. Le filtrat, dont le volume sera fixé à 50 mL, est ensuite mesuré sur le spectrophotomètre UV-Visible DR-2000 pour mesurer l'absorbance à 600 nm. A l'aide de la courbe de la solution de référence (courbe standard, Tableau 4-2), on peut déterminer la concentration d'amidon dans le filtrat.

La quantité d'amidon perdu dans le filtrat sera facile à calculer par l'équation suivante :

$$W_{ap} = C_f * V \quad (4.2)$$

ou  $W_{ap}$  est la quantité d'amidon perdu dans le filtrat;  $C_f$  est la concentration d'amidon dans le filtrat, qui est déduit à l'aide de la courbe standard;  $V$  est volume total de 50 mL.

Puis on peut aussi calculer le pourcentage de perte d'amidon dans le filtrat par l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage de perte d'amidon} = (W_{ap} / W_{aj}) 100 \quad (4.3)$$

ou  $W_{ai}$  est la quantité d'amidon ajouté;  $W_{ap}$  est la quantité d'amidon perdu dans le filtrat.

Les résultats sont montrés au Tableau 4-3, à la Figure 4-3 et à la Figure 4-4. On trouve que la perte d'amidon varie d'une sorte d'amidon à l'autre. Le pourcentage de perte de l'amidon régulier



est le plus bas observé, le maximum de pourcentage de perte d'amidon est 1,63 % pour l'amidon régulier cationique et 2,38% pour l'amidon régulier amphotère.

Tableau 4-3 La perte d'amidon dans le filtrat des amidons en fonction de la quantité ajoutée

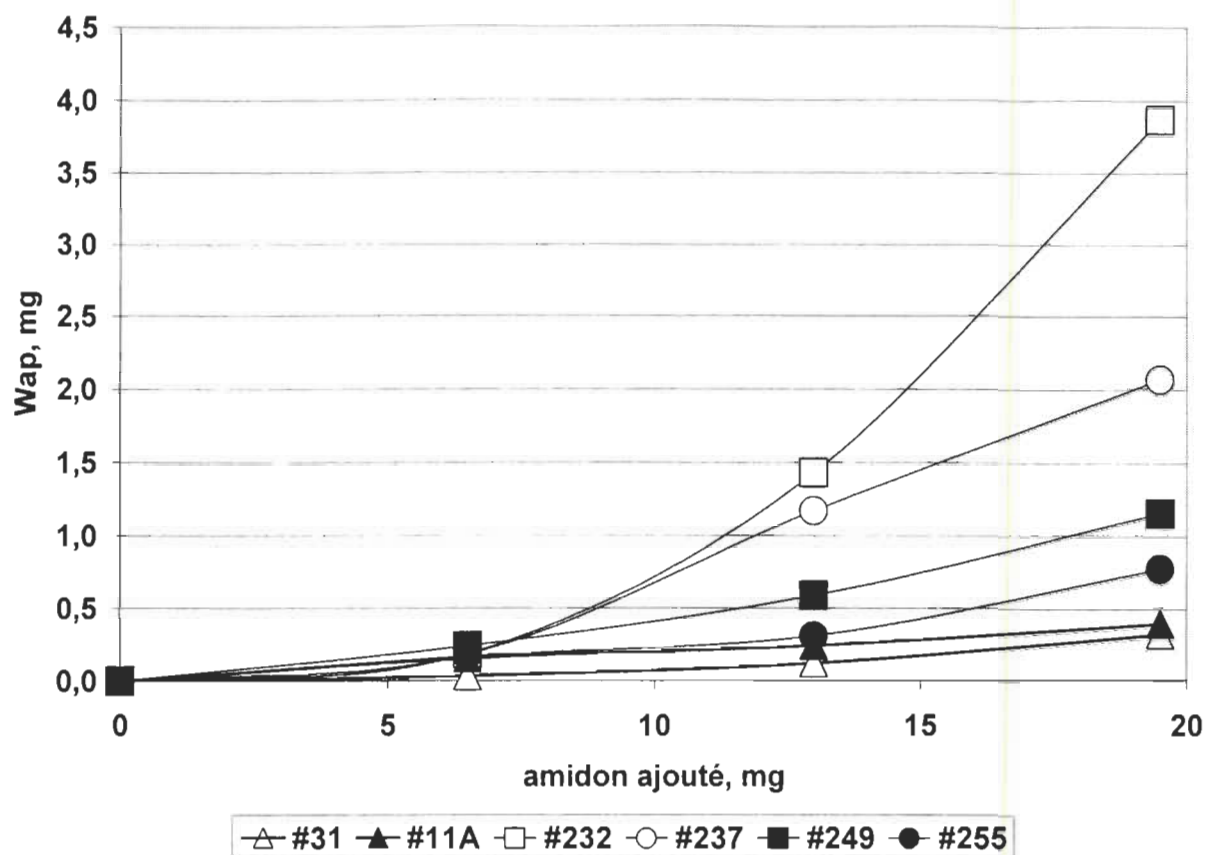
Amidon ajouté, mg	0	6.5	13	19.5
Amidon ajouté par pâte sèche, %	0	0.5	1	1.5
Concentration d'amidon dans la suspension, g/L	0	0.15	0.30	0.45
Consistance de pâte, %	3	3	3	3
Amidon régulier cationique Abs	0	0.005	0.018	0.047
C <sub>f</sub> ppm	0	0.68	2.43	6.35
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.034	0.122	0.318
Perte d'amidon, %	0	0.52	0.94	1.63
Amidon régulier amphotère Abs	0	0.023	0.036	0.058
C <sub>f</sub> ppm	0	3.11	4.86	7.84
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.155	0.243	0.392
Perte d'amidon, %	0	2.38	1.87	2.01
Amidon cireux cationique-1 Abs	0	0.013	0.1	0.27
C <sub>f</sub> ppm	0	3.71	28.57	77.14
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.186	1.43	3.86
Perte d'amidon, %	0	2.86	11.0	19.8
Amidon cireux cationique-2 Abs	0	0.012	0.077	0.136
C <sub>f</sub> ppm	0	3.64	23.33	41.21
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.182	1.17	2.06
Perte d'amidon, %	0	2.8	9.0	10.6
Amidon cireux amphotère-1 Abs	0	0.016	0.039	0.076
C <sub>f</sub> ppm	0	4.85	11.82	23.03
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.24	0.59	1.15
Perte d'amidon, %	0	3.69	4.54	5.90
Amidon cireux amphotère-2 Abs	0	0.009	0.016	0.040
C <sub>f</sub> ppm	0	3.46	6.15	15.38
W <sub>ap</sub> , mg	0	0.17	0.31	0.77
Perte d'amidon, %	0	2.62	2.38	3.95

Abs est l'absorbance UV-Visible du filtrat

C<sub>f</sub> est la concentration d'amidon dans le filtrat obtenu par la mesure de l'absorbance

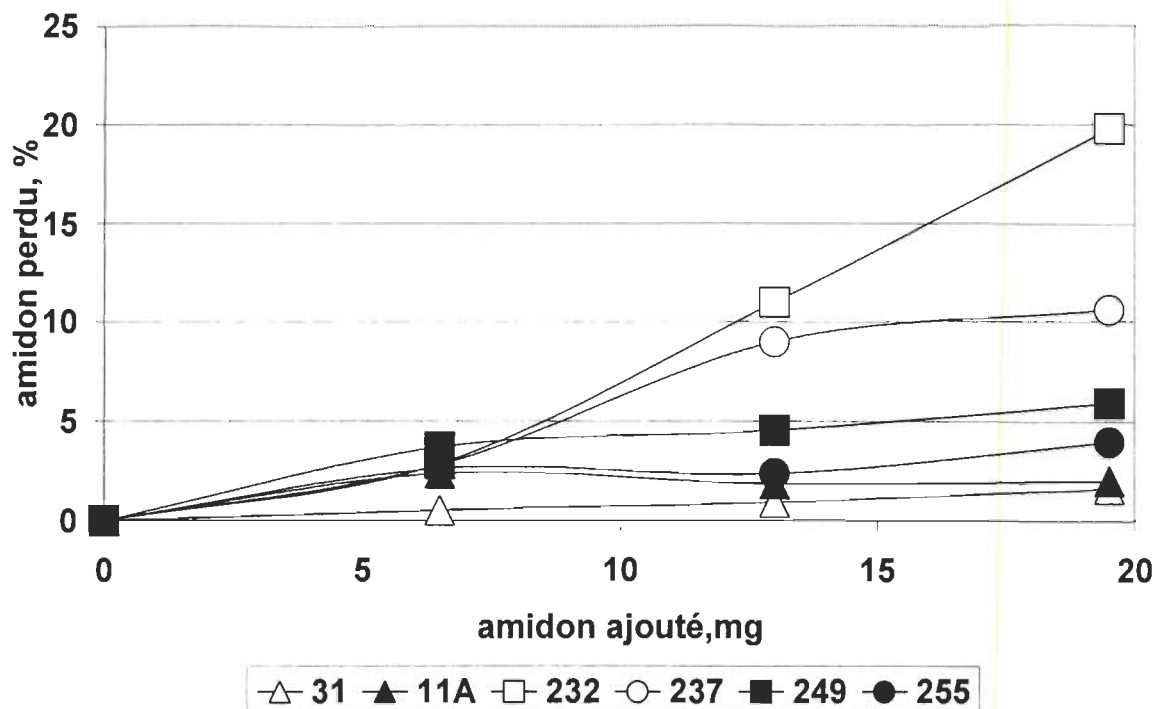
W<sub>ap</sub> est la quantité d'amidon perdue dans le filtrat

On note aussi que les légers changements auprès du pourcentage de perte d'amidon pour deux amidons régulier. En conséquence de l'augmentation de la quantité d'amidon ajouté, d'un minimum de 0,52 % à un maximum de 1,63 % pour l'amidon régulier cationique et d'un minimum de 1,87 à un maximum de 2,38 % pour l'amidon régulier amphotère.



**Figure 4-3** La perte d'amidon en fonction de l'amidon ajouté initial.  $W_{ap}$  est la quantité d'amidon perdue dans le filtrat. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère (11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255).

Les amidons cireux montrent que la valeur du pourcentage de perte d'amidon est très haut comparée avec celui des amidons réguliers. Pour une faible quantité d'amidon ajouté, 0,5% par pâte sèche, les différences de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés sont faibles, mais quand la quantité l'amidon ajouté est supérieure à 1 % sur une base de pâte sèche, les différences de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés sont remarquables, surtout en ce qui concerne le cas de l'amidon cireux cationique-1, où il atteint 19.8 % avec 1.5 % d'amidon ajouté par pâte sèche, soit environ 8 fois plus que celle d'amidon régulier.



**Figure 4-4** Le pourcentage de la perte d'amidon Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère(11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255)

Entre les amidons cireux, on remarque que les pertes des amidons amphotères dans le filtrat sont moins que celles des amidons cationiques. Quand la valeur de l'amidon ajouté est supérieure à 1 % sur une base de pâte sèche, on trouve que l'ordre de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés est :

Amidon régulier cationique < Amidon régulier amphotère <  
 Amidon cireux amphotère-2 < Amidon cireux amphotère-1 <  
 Amidon cireux cationique-2 < Amidon cireux cationique-1

Donc les résultats de perte d'amidon indiquent que les amidons réguliers sont plus attachés aux fibres ou fines de la pâte que les amidons cireux dans notre système, surtout à haute quantité d'amidon ajouté. Cela va diminuer la perte d'amidon dans l'eau blanche. En conséquence l'accumulation de particule d'amidon chargée dans l'eau blanche va diminuer. En effet, l'accumulation de la particule chargée va causer des problèmes dans la zone humide pour deux raisons principales :

- premièrement, elle diminue l'efficacité de réutilisation de l'eau blanche à cause du contenu organique dissous accru;
- deuxièmement, les composants de l'amidon peuvent développer des interactions ioniques avec les autres composants chargés suspendus tels que le dépôt, les résidus de silice etc. Le dernier processus tend évidemment à développer le dépôt de ces produits chimiques sur la surface de fibre [90].

La diminution de la perte d'amidon dans l'eau blanche va aussi faciliter le traitement de l'effluent.

On remarque aussi qu'il existe une relation presque linéaire entre la perte d'amidon et l'amidon ajouté initial pour les amidons réguliers (Figure 4-3). Donc on peut directement mesurer la rétention d'amidon par cette caractérisation dont nous discuterons plus tard (section 4.2.1).

## 4.2 Réflectance

### 4.2.1 Rétention d'amidon dans la pâte

La rétention d'amidon dans la pâte est un facteur important pour le procédé de la zone humide. En nous basant sur les valeurs d'amidon ajouté et perdu dans le filtrat qu'on a obtenu par la méthode de Beer-Lambert, on peut calculer la rétention totale d'amidon dans la pâte selon l'équation suivant :

$$R_a = W_{aa} - W_{ap} \quad (4.5)$$

ou  $R_a$  (mg) est la rétention totale d'amidon dans la pâte. Le  $W_{aa}$  est la quantité d'amidon ajouté et le  $W_{ap}$  est la quantité d'amidon perdu dans le filtrat.

Avec la valeur de la rétention d'amidon totale dans la pâte divisée par la quantité de pâte sèche, on peut obtenir le  $C_s$ , la rétention d'amidon dans la pâte sèche ou la feuille, par l'équation suivant :

$$C_s = R_a / W_p \quad (4.6)$$

ou  $C_s$  est la rétention d'amidon dans la feuille;  $W_p$  est la quantité de la pâte sèche.

Les résultats sont montrés au Tableau 4-4. La valeur de  $C_s$  pourrait être directement utilisée dans le cas de la méthode de réflectance pour établir la courbe standard.

Tableau 4-4 La rétention d'amidon et la réflectance

Amidon ajouté, mg		0	6.5	13	19.5
Amidon ajouté par pâte sèche, %		0	0.5	1	1.5
Concentration d'amidon dans suspension, g/L		0	0.15	0.30	0.45
Consistance de pâte, %		3	3	3	3
Amidon régulier cationique	R <sub>a</sub> , mg	0	6.47	12.88	19.2
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.98	9.91	14.8
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0529	0.250	0.5058	0.6720
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.0462	0.0457	0.0538	0.0556
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0067	0.2652	0.452	0.6164
Amidon régulier amphotère	R <sub>a</sub> , mg	0	6.35	12.76	19.11
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.88	9.82	14.7
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0464	0.2827	0.4821	0.6475
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.0446	0.0438	0.0430	0.0459
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0018	0.2389	0.4391	0.6016
Amidon cireux cationique-1	R <sub>a</sub> , mg	0	6.31	11.57	15.64
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.85	8.9	12
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0813	0.1621	0.2988	0.3361
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.0457	0.0521	0.054	0.0457
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0356	0.1100	0.2448	0.2904
Amidon cireux cationique-2	R <sub>a</sub> , mg	0	6.32	11.83	17.44
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.86	9.1	13.42
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0242	0.0493	0.0614	0.0684
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.0178	0.0197	0.0241	0.0197
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0064	0.0296	0.0373	0.0487
Amidon cireux amphotère-1	R <sub>a</sub> , mg	0	6.26	12.41	18.35
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.82	9.55	14.1
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0478	0.0757	0.1103	0.1306
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.044	0.0467	0.0555	0.0643
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0038	0.029	0.0548	0.0663
Amidon cireux amphotère-2	R <sub>a</sub> , mg	0	6.33	12.69	18.73
	C <sub>s</sub> , mg/g	0	4.87	9.76	14.4
	(K/S) <sub>T</sub>	0.0233	0.0417	0.0563	0.0800
	(K/S) <sub>TN</sub>	0.0185	0.0206	0.0185	0.0203
	Δ(K/S) <sub>réflectance</sub>	0.0048	0.0211	0.0378	0.0597

$R_a$  rétention d'amidon total dans la pâte, mg;

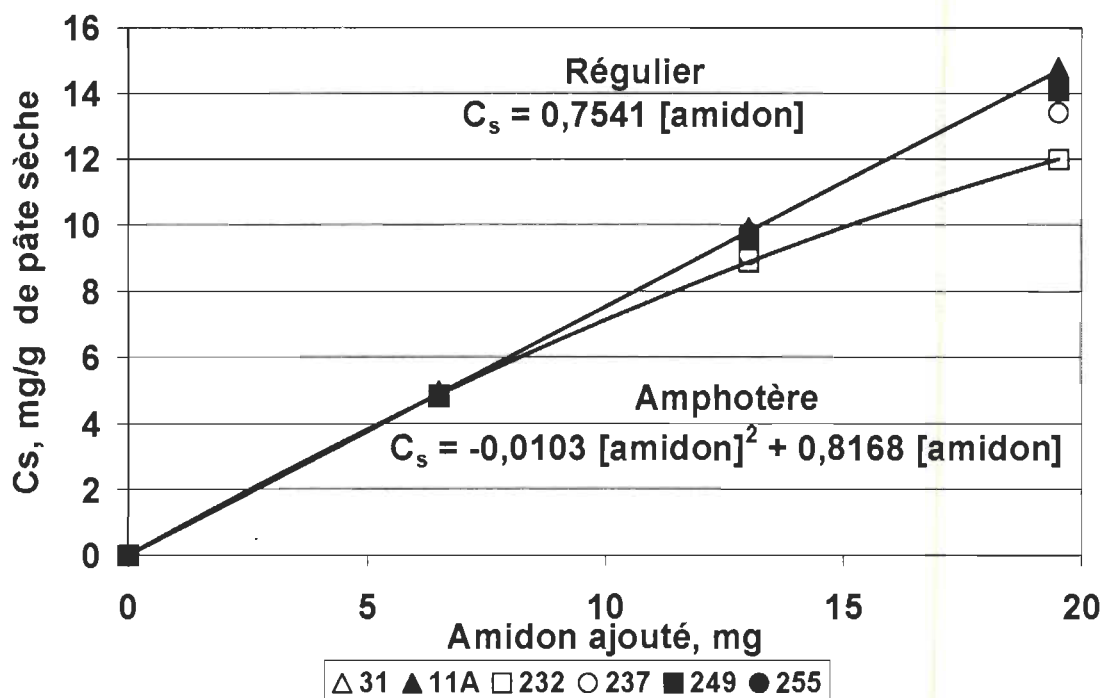
$C_s$  est la rétention d'amidon par pâte sèche, mg/g;

$(K/S)_T$  est la réflectance d'une feuille contenant de l'amidon traité avec de l'iode;

$(K/S)_{TN}$  est la réflectance d'une feuille contenant de l'amidon sans traitée avec de l'iode;

$\Delta(K/S)_{\text{réflectance}}$  est la valeur de la différence de  $(K/S)_T$  et  $(K/S)_{TN}$  qui a relié à la rétention d'amidon dans la pâte ou la feuille ( $C_s$ ).

La Figure 4-5 montre que si on observe les valeurs de  $C_s$  en fonction de la quantité d'amidon ajouté, on trouve que le groupe d'amidon régulier donne une relation linéaire entre  $C_s$  et la quantité d'amidon ajoutée. Autrement dit, pour cette sorte d'amidon on peut directement calculer le rendement d'amidon par la quantité d'amidon ajouté dans la suspension de pâte à certaine consistance et quantité d'amidon. D'autres travaux sont requis pour démontrer cette relation avec tous les types d'amidon. Le groupe des amidons cireux, surtout les cationiques, donne des relations non linéaires avec une équation d'ordre deux. Les valeurs indiquent que le groupe régulier possède une meilleure rétention que le groupe des amidons cireux dans la haute quantité d'amidon ajouté. Cela est conforme aux résultats discutés dans le chapitre 4.1.3.



**Figure 4-5** Les valeurs de la rétention d'amidon dans la feuille. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère(11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255)

## 4.2.2 Courbes standards des amidons par la méthode de réflectance

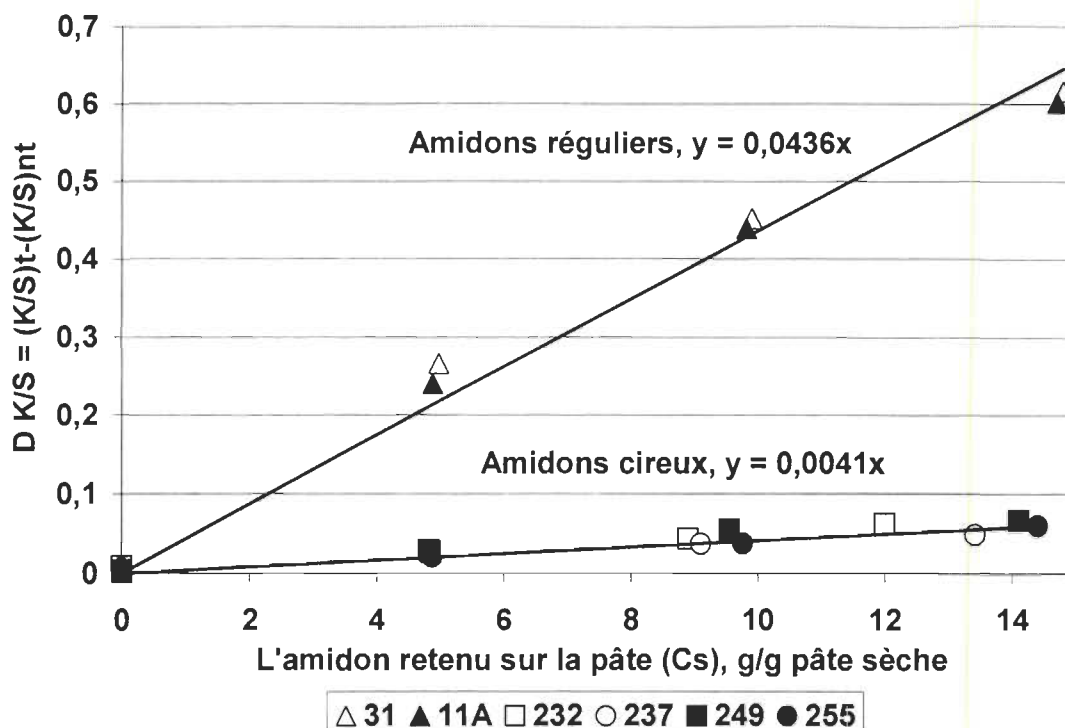
Le réflectance est une méthode pour mesurer la rétention de l'amidon dans la pâte ou la feuille. Mais avant d'utiliser cette méthode pour réaliser cette mesure, il faut établir une courbe standard entre la rétention d'amidon dans la feuille et la valeur de réflectance, comme la méthode de Beer-Lambert.

Comme mentionné précédemment, les feuilles fabriquées à partir des pâtes traitées par l'amidon et l'iode sont envoyées au spectrophotomètre UV-Visible Cary-3 pour mesurer la réflectance. Puis on fait une courbe entre la valeur d'amidon retenu dans la pâte et la valeur de réflectance de cette pâte.

La Figure 4-6 démontre la valeur de  $\Delta(K/S)_{\text{réflectance}}$  en fonction de la quantité d'amidon retenu sur la feuille pour les six sortes d'amidons étudiés. Selon les courbes de réflectance, il est clair que différents amidons ont une sensibilité différente envers la mesure de réflectance. La Figure 4-6 indique que les amidons réguliers sont plus sensibles que l'amidon cireux envers la mesure de réflectance, puisque, pour la même quantité d'amidon dans la pâte, les  $\Delta(K/S)$  des amidons réguliers sont beaucoup plus hauts que celles des amidons cireux. La courbe calibrée basée sur l'étude de réflectance démontre clairement une sélectivité selon la nature de l'amidon. Le changement détecté par la mesure de réflectance due à un changement de concentration en amidon est beaucoup plus évident pour l'amidon régulier du maïs, tandis que l'amidon cireux a à peine montré du changement crucial de valeur de réflectance, et ce même en changeant la concentration en amidon de 0 à 1,5% par la pâte sèche. Puisque la plupart des amidons modifiés utilisés dans l'extrémité humide s'y retrouvent à basse concentration, une mesure précise d'amidon cireux maintenu sur la surface de fibre par la mesure de réflectance serait peu réaliste.

Vraisemblablement, un des multiples autres raisons pour la différence des amidons cireux et réguliers est leur composition chimique. La teneur en amylose de l'amidon régulier est aussi élevée que 20-30 % [93], tandis que pour l'amidon cireux elle est aussi faible que 1 %. La valeur élevée observée de la mesure de réflectance de l'amidon régulier est probablement due à l'absorption de l'amylopectine sur la fibre et sa distribution dans la couche intérieure de la feuille.





**Figure 4-6**  $\Delta(K/S)_{\text{réflectance}}$  en fonction de l'amidon retenu sur la feuille. Amidon régulier cationique (31), régulier amphotère (11A), cireux cationique-1 (232), cireux cationique-2 (237), cireux amphotère-1 (249), cireux amphotère-2 (255)

On conclut que la méthode de réflectance peut être sélectivement employée pour déterminer la concentration d'amidon maintenu sur la surface de fibre. Cependant, notre étude est limitée à seulement deux types de l'amidon de maïs et une plus vaste étude sera exigée pour déterminer l'applicabilité de cette méthode pour des autres types et sources d'amidons. L'exactitude de cette méthode sera déterminée par l'équilibre de matière autour du moule de feuille. Les variables telles que l'épaisseur de garniture, la longueur d'onde de réflectance et l'uniformité de la distribution de l'amidon sur la pâte, affecteront toute l'analyse de l'amidon [92].

### 4.3 Méthode électrocinétique (ECA)

Parce que la mesure quantitative des particules chargées dans une suspension de la pâte implique une interaction ionique de hétérogène, elle peut également être influencée par la présence des particules solides à proximité des ions chargés en solution.



Nous avons développé cette méthode pour déterminer la quantité de particules chargées d'amidon dans l'eau blanche souillée avec de faibles quantités de particules solides comprenant des fines et des fibres. On s'attend à ce qu'une telle mesure soit utile pour établir une corrélation entre la quantité d'amidon ajoutée dans l'extrémité humide et celle perdue dans l'eau blanche. Donc, une élaboration systématique de cette méthode peut être complémentaire à la méthode de réflectance de mesure d'amidon maintenue sur les fibres.

#### 4.3.1 Les courbes standard de demande de charge d'amidon

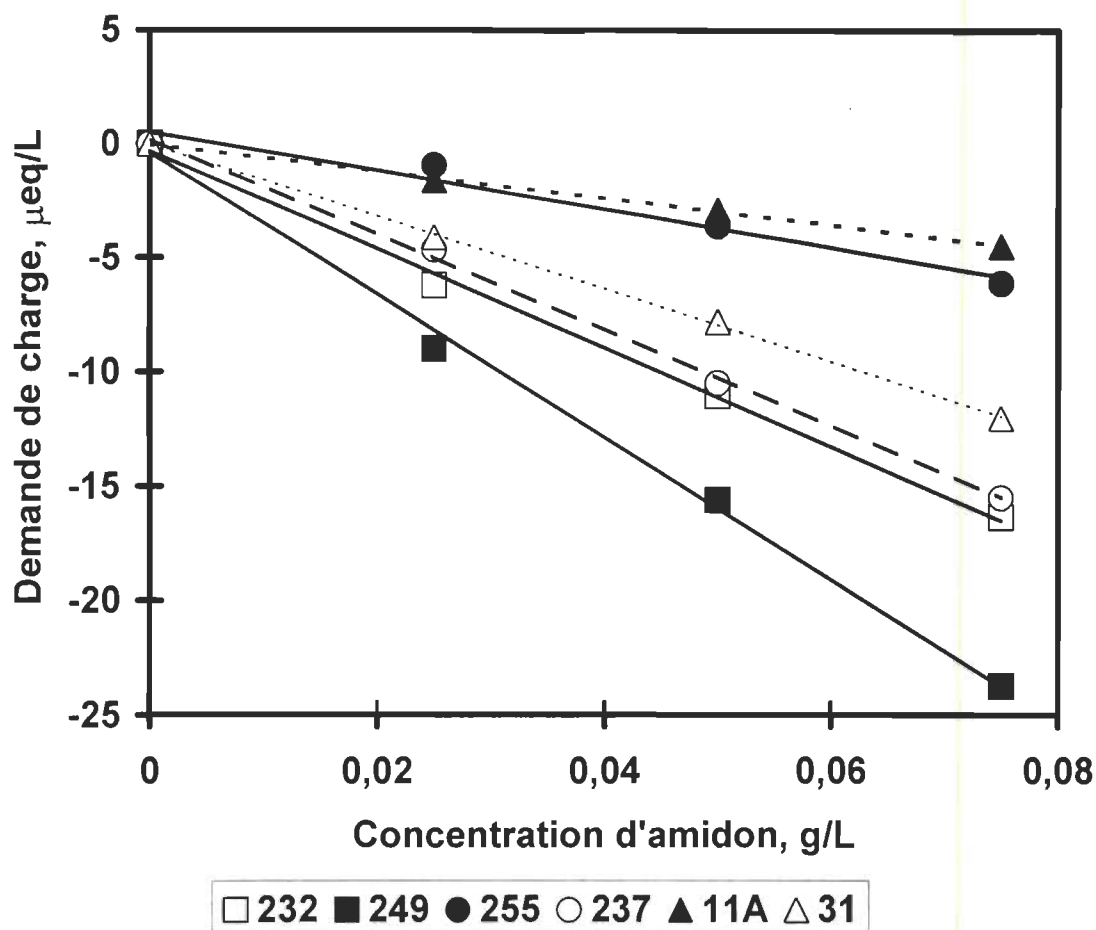
La première approche de cette étude était le développement des courbes de calibration pour différents amidons à diverses concentrations. Les valeurs mesurées sont montrées au Tableau 4-5.

Tableau 4-5 Demandes de charge des solutions d'amidon

Concentration d'amidon g/L	Demande de charge de la solution d'amidon (µeq/L)					
	232#	249#	255#	237#	11A#	31#
0	0	0	0	0	0	0
2,5	-6,25	-9	-0,95	-4,662	-1,625	-4,125
5	-11,06	-15,62	-3,625	-10,5	-2,925	-7,81
7,5	-16,37	-23,75	-6,125	-15,5	-4,5	-12

Amidon régulier cationique (31#), amidon régulier amphotère (11A#), amidon creux cationique-1 (232#), amidon creux cationique-2 (237#), amidon creux amphotère-1 (249#), amidon creux amphotère-2 (255#).

La Figure 4-7 montre les courbes standard entre la demande de charge et la concentration d'amidon utilisée. On note l'obtention de relations linéaires. Mais on ne trouve pas les mêmes tendances que celles observées à la Figure 4-2 pour la méthode UV-Visible (Beer-Lambert) et la Figure 4-6 pour la méthode de réflectance dont nous avons discuté antérieurement. Dans ce cas-ci, l'amidon creux amphotère-1 (249#), montre qu'il est le plus sensible à la réponse de la demande de charge parmi tous les amidons utilisés. L'amidon régulier amphotère (11A#) et l'amidon creux amphotère-2 (255#) montrent le moins de sensibilité à la réponse de la demande de charge. Tous les types d'amidon cationique ont donné une réponse moyenne. Cela indique que la méthode ECA et la méthode UV-Visible peuvent se compléter dans certain cas pour les amidons modifiés. Il semble que certains types ne sont pas sensibles envers la méthode UV-Visible comme mentionné précédemment, mais ils sont sensibles envers la méthode ECA, ou vice versa. Alors on dit que les deux méthodes peuvent se compléter pour mesurer les différents sortes d'amidons.)



**Figure 4-7** La courbe standard de demande de charge des solutions d'amidon. Amidon régulier cationique (31#), régulier amphotère (11A#), cireux cationique-1 (232#), cireux cationique-2 (237#), cireux amphotère-1 (249#), cireux amphotère-2 (255#).

La détermination ionique de charge pour deux types différents d'amidon confirme également que la mesure de charge est une méthode sensible pour mesurer les amidons indépendamment du type d'amidon étudié: Pourquoi? Parce que les amidons de même type ne donnent pas les résultats similaires par la mesure ECA, autrement dit les courbes de même type d'amidon ne s'entassent pas ensemble, pas comme par la mesure de UV-Visible et Réflectance) Le changement de demande de charge dû au changement d'unité de la concentration en amidon est plus significatif comparé à celui du changement de paramètre de  $\Delta(K/S)$  de réflectance. Alors, dans la poursuite de cette étude, nous avons utilisé un système simple d'amidon pour démontrer l'applicabilité de la mesure électrocinétique de charge dans la mesure d'amidon perdue dans l'eau blanche.

### 4.3.2 Le demande de charge du filtrat

Selon la méthode ECA, on peut directement mesurer le demande de charge du filtrat après une opération de la zone humide pour déterminer la quantité d'amidon dans le filtrat. Les résultats sont présentés au Tableau 4-6.

Tableau 4-6 Le demande de charge du filtrat

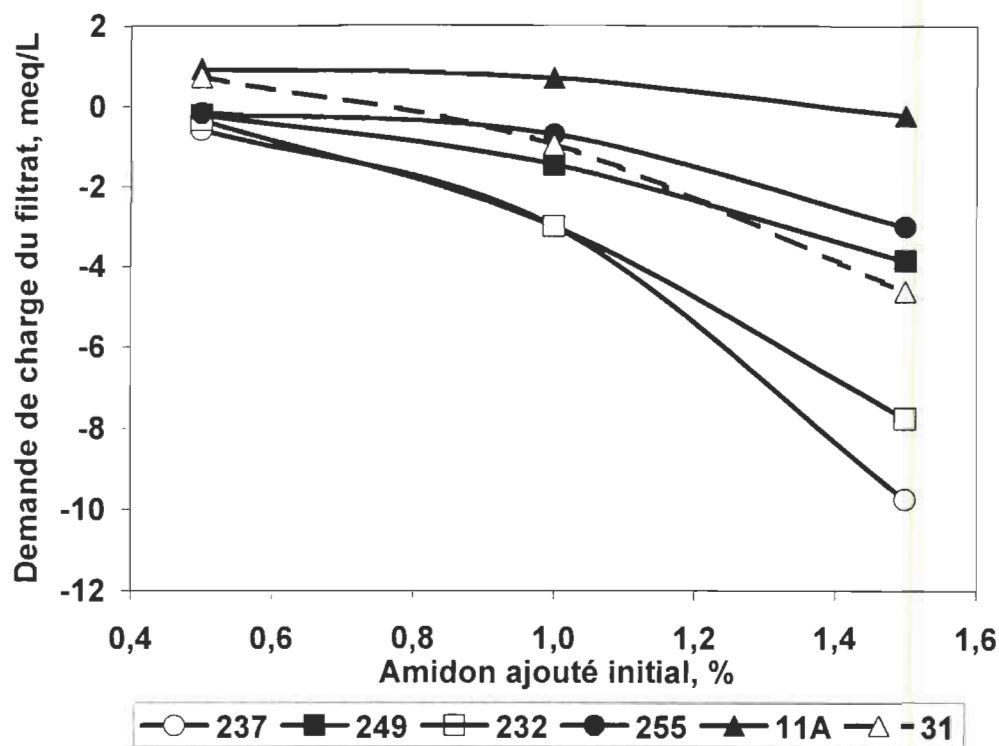
L'amidon ajouté initial, % par pâte sèche	Demande de charge du filtrat ( $\mu\text{eq/L}$ )					
	237#	249#	232#	255#	11A#	31#
0	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
2,5	-0,57	-0,2	-0,335	-0,15	0,95	0,75
5	-3	-1,46	-3	-0,7	0,7	-0,96
7,5	-9,75	-3,86	-7,75	-3	-0,22	-4,62

Amidon régulier cationique (31#), amidon régulier amphotère (11A#), amidon creux cationique-1 (232#), amidon creux cationique-2 (237#), amidon creux amphotère-1 (249#), amidon creux amphotère-2 (255#).

La Figure 4-8 montre la relation entre la demande de charge d'amidon initiale dans la suspension de la pâte et celle de filtrat mesurée par l'analyseur électrocinétique de charge.

Il est bien connu que la courbe non linéaire développée à partir d'une mesure de charge donnée n'est pas utile pour le processus de quantification à cause de l'interaction inconnue associée avec l'ion. Pour une courbe non linéaire, entre les deux point mesuré, on peut pas savoir la relation exacte entre les deux variables (x, y), autrement dit, on ne peut déduire très précisément une variable (x ou y) par l'autre variable connu (y ou x) en se servant une courbe non linéaire. Nous n'avons pas considéré cette courbe calibrée pour la détermination électrocinétique de charge pendant la quantification d'amidon dans la solution diluée parce que les résultats ne sont pas évidents, à cause de la relation non linéaire.

D'autre part, l'utilisation de l'amidon cationique pourrait augmenter la charge positive dans l'eau blanche, ce qui pourrait être bénéfique en réduisant le contenu anionique. Pour une pâte sujette à la déposition de la poix, un amidon fortement cationique pourrait aussi diminuer la déposition de la poix [93,94].



**Figure 4-8** La demande de charge des solutions d'amidon en fonction de l'amidon ajouté initiale. Amidon régulier cationique (31#), régulier amphotère (11A#), cireux cationique-1 (232#), cireux cationique-2 (237#), cireux amphotère-1 (249#), cireux amphotère-2 (255#)

#### 4.3.3 L'effet de l'eau blanche sur le courant d'écoulement

Le Tableau 4-7 montre le courant d'écoulement des amidons, alors que la Figure 4-9 montre l'effet de l'eau blanche sur le courant d'écoulement. À la différence de la solution pure d'amidon, l'eau blanche contenant l'amidon montre un comportement différent de la demande de charge. Ça n'est pas surprenant en raison de la présence des produits colloïdaux et organiques dissous dans l'eau blanche. Par ailleurs, cette différence dans le comportement de charge est également attribuée à la présence des fines. Une quantité significative des fines organiques, inorganiques et résiduelles dissoutes dans l'eau blanche sont des particules négativement chargées. Donc, nous notons qu'un changement drastique du courant d'écoulement lorsque la quantité d'amidon cationique est augmentée dans l'eau blanche. L'amidon cationique, qui a une charge positive, peut attacher les particules négativement chargées, et neutraliser la charge de l'eau blanche, en

conséquence, le courant d'écoulement de l'eau blanche monte rapidement d'une valeur négative vers une valeur positive de solution d'amidon.

Tableau 4-7 Le courant d'écoulement des amidons

Type		Courant d'écoulement, am
Amidon régulé	Cationique	3.80
	Amphotère	1.69
Amidon cireux	Cationique #1	8.06
	Cationique #2	6.53
	Amphotère #1	3.03
	Amphotère #2	2.11

Les valeur obtenu avec des solutions d'amidon de 10 ppm

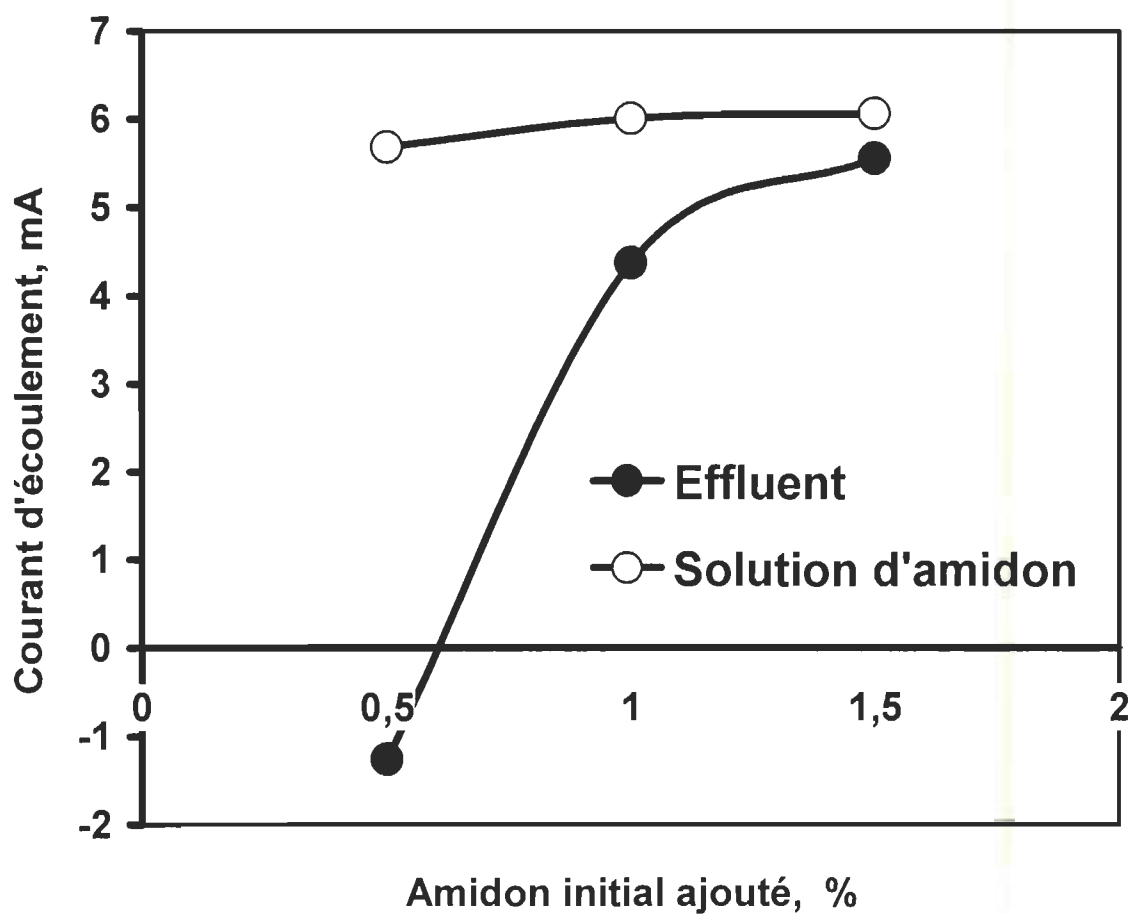


Figure 4-9 Effet de l'eau blanche sur le courant d'écoulement.

#### 4.3.4 La correction de l'effet des fines dans l'eau blanche sur la demande de charge

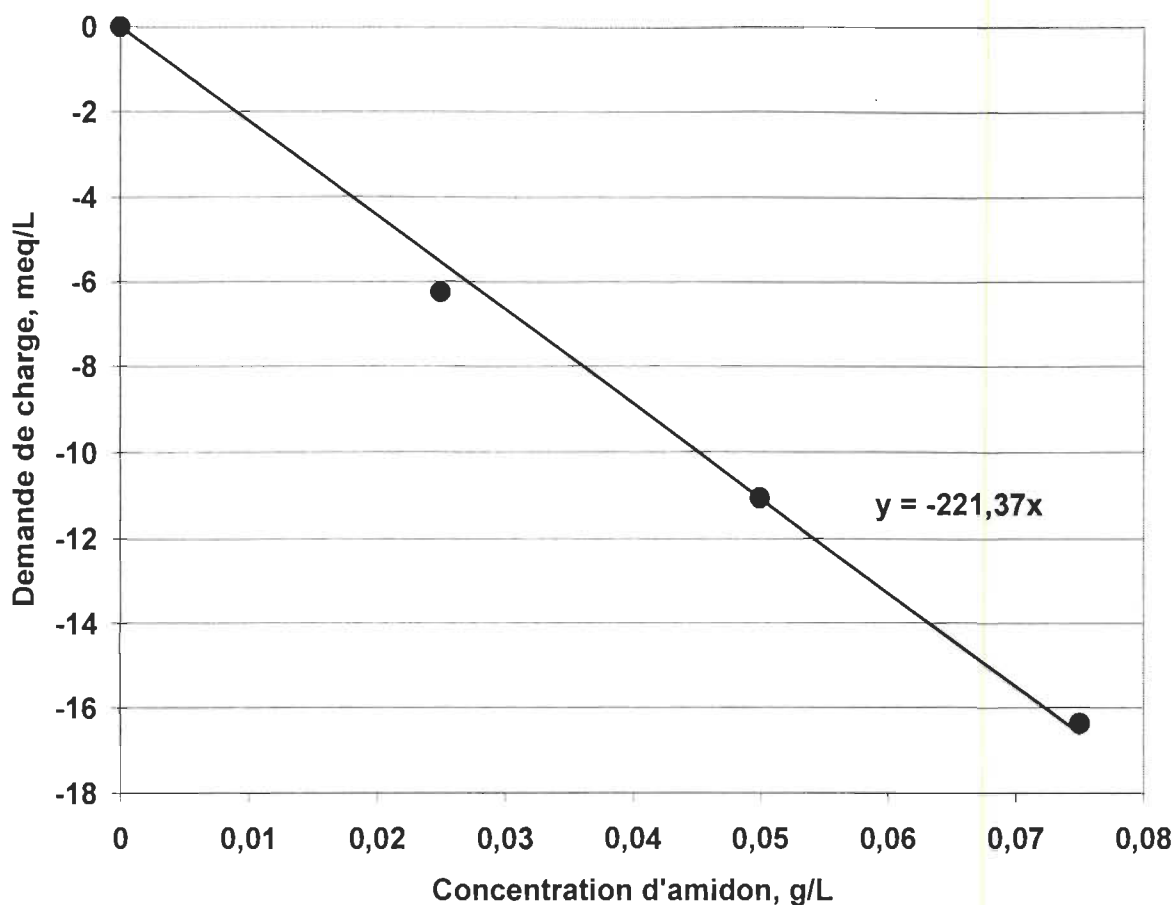
La quantification de l'amidon résiduel dans l'effluent, effectué selon la courbe de calibration obtenue à partir de la solution pure d'amidon, serait fallacieuse: en appliquant différents sortes d'amidons, les contenus en fines dans l'eau blanche sont peut-être différents. Comme la correction des fines que nous avons effectué est uniforme, il peut se glisser ici un artéfact. Une correction devrait être faite pour d'autres composants chargés. Afin de vérifier l'influence des fines sur la demande de charge, nous avons effectué une expérience de correction à l'aide de la Jarre de Drainage Dynamique (DDJ) avec une pâte kraft semi blanchie contenant environ 3% de fines. La demande de charge de l'eau blanche a été alors mesurée pour déduire la quantité inconnue d'amidon cationique résiduel. Le Tableau 4-8 montre la différence de demande de charge entre avant et après une correction des fines, soit 2.8  $\mu\text{eq/L}$ . Les résultats montrent que l'effet des fines sur la demande de charge n'est pas négligeable, il montre également la demande «apparente» et «véritable» de charge dans un système de l'eau blanche contenant moins que 3% de fines. Donc les résultats indiquent que la valeur de la demande de charge d'un échantillon inconnu d'eau blanche a besoin de la correction avant utiliser le courbe standard pour déduire la concentration d'amidon dans l'eau blanche inconnue.

Tableau 4-8 L'effet des fines sur la demande de charge

Charge d'amidon, % par pâte sèche**	Demande de charge de l'eau blanche *, $\mu\text{eq/L}$		Concentration d'amidon dans l'eau blanche, g/L
	Avant correction	Après correction	
0	2,8	0	0
0,5	0,5	-2,3	0.010
1	-3,25	-6,05	0.027
1,5	-7,5	-10,3	0.047

\*amidon cationique-1(232#), \*\* pâte sèche est 2.5 g, le volume total est 500 mL

La Figure 4-10 illustre une courbe standard de demande de charge de l'amidon cationique. À partir des valeurs de demande de charge au Tableau 4-8, on peut déduire la concentration d'amidon dans l'eau blanche. Selon la quantité d'amidon ajouté initial, on peut obtenir la rétention d'amidon dans la pâte comme celui calculer dans le cas de méthode de UV. Le Tableau 4-9 donne un exemple rétention d'amidon mesuré par ECA.



**Figure 4-10** La courber standard de demande de charge de l'amidon cireux cationique-1

*Tableau 4-9 La rétention d'amidon mesuré par ECA*

Amidon ajouté : cireux cationique-1 (232#), mg	0	12.5	25	37.5
Amidon ajouté par pâte sèche, %	0	0.5	1	1.5
Concentration d'amidon dans la suspension, g/L	0	0.025	0.05	0.075
Consistance de pâte, %	0.5	0.5	0.5	0.5
Demande de charge*, µéq/L	0	-2.3	-6.05	-10.3
C <sub>f</sub> g/L	0	0.010	0.027	0.047
W <sub>ap</sub> , mg	0	5	13.5	23.5
Pourcentage de perte d'amidon, %	0	40	54	63
Ra, mg	0	7.5	11.5	14
Cs, mg/g	0	3	4.6	5.6



En comparant les valeurs de la rétention d'amidon du Tableau 4-9 avec ceux obtenus par la méthode UV-Visible (Tableau 4-4), on trouve que la rétention d'amidon mesurée par ECA est beaucoup plus basse que celle mesurée par la méthode UV-Visible. Nous croyons que la raison est que les échantillons des deux méthodes ne subissent pas le même procédé, surtout la consistance de pâte et la concentration d'amidon dans la suspension sont très différentes, on peut remarquer ceci au Tableau 4-10 : parce que la mesure par UV-Visible fait éventuellement partie de la mesure par réflectance dont les expériences sont effectués selon les références (ou consistance de pâte est alors de 3%, il faut ajouter KI, I<sub>2</sub>, etc.), tandis que la mesure par ECA ne peut utiliser la pâte dont la consistance est supérieure à 0.5%.

*Tableau 4-10 Les effets de procédé d'échantillon sur le rétention d'amidon*

Amidon cireux cationique-1 (232#) ajouté par pâte sèche, %		0.5	1	1.5
Échantillon pour la méthode de UV	Amidon ajouté, mg	6.5	13	19.5
	Concentration d'amidon dans la suspension, g/L	0.15	0.3	0.45
	Consistance de pâte, %	3	3	3
	Pourcentage de perte d'amidon, %	2.86	11	19.8
	Ra, mg	6.31	11.57	15.64
	Cs, mg/g	4.85	8.9	12
Échantillon pour la méthode de ECA	Amidon ajouté, mg	12.5	25	37.5
	Concentration d'amidon dans la suspension, g/L	0.025	0.05	0.075
	Consistance de pâte, %	0.5	0.5	0.5
	Pourcentage de perte d'amidon, %	40	54	63
	Ra, mg	7.5	11.5	14
	Cs, mg/g	3	4.6	5.6

Bref, il est clair que la présence d'un profil ionique complexe de charge dans l'eau blanche serait un des obstacles à utiliser cette technique d'ECA pour la mesure d'amidon retenu dans les échantillons industriels. Cependant, on le croit que, avec le contrôle appropriée des composants ioniques de l'eau blanche, cette méthode peut être utile pour mesurer la teneur en amidon résiduelle dans l'eau blanche au laboratoire.

Le Tableau 4-11 présente des données sur l'amidon retenu mesuré par ECA ou l'eau blanche simulée par laboratoire contient une quantité prédéterminée des fines. Les données d'amidon



retenu (la quantité ajoutée initiale moins la quantité perdue) avant et après la correction des fines pour six différents amidons indiquent que la rétention a été beaucoup influencée par la nature de l'amidon.

*Tableau 4-11 La rétention des amidons quantifiés par la méthode ECA*

Types		Rétention avant la correction des fines, %	Rétention après la correction des fines, %
Amidon régulier	Cationique	82	56
	Amphotère	100	72
Amidon cireux	Cationique 1	72	52
	Cationique 2	56	36
	Amphotère 1	88	76
	Amphotère 2	58	-

Amidon ajouté initiale est 1 %

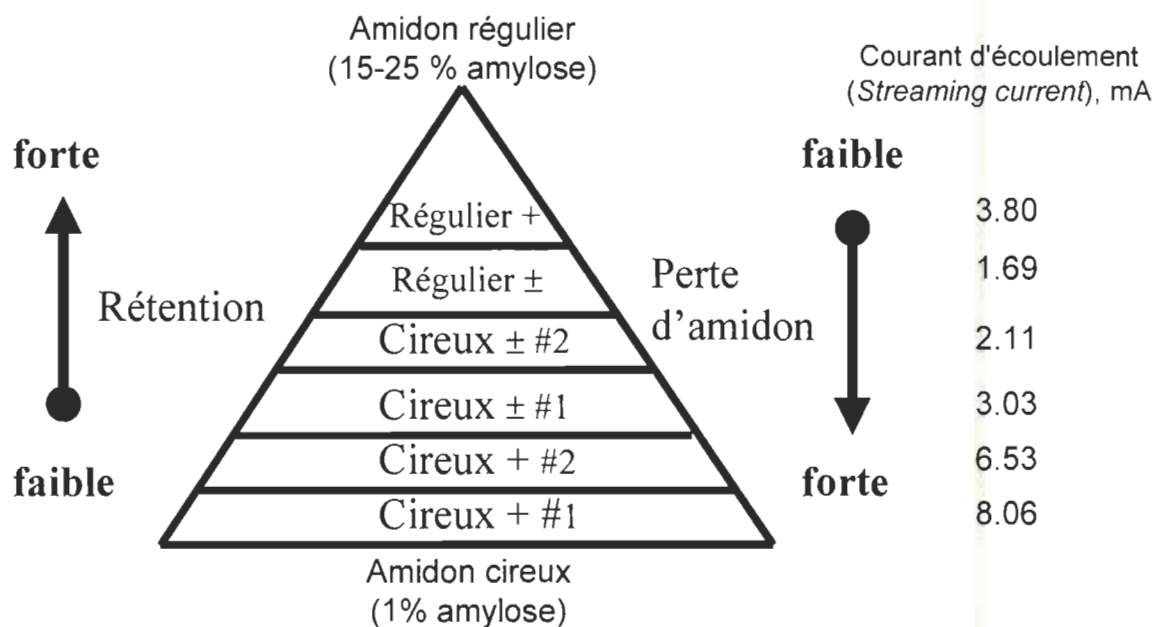
Cela confirme encore une fois les résultats obtenus par la méthode UV-Visible. D'ailleurs, chaque échantillon d'amidon agit différemment l'un de l'autre avec des fines. Par conséquent aucun facteur unique de correction de fines ne pourrait être utilisé et il devrait être fait sur une base d'échantillon à échantillon. Le Tableau 4-12 discute la signification et les conditions de commande de la technique d'ECA pour la quantification d'amidon dans l'eau blanche.

*Tableau 4-12 La signification et les conditions de commande de la technique d'ECA pour la quantification d'amidon dans l'eau blanche*

Variable	Signification	Condition contrôlée
Temps mesuré	Affecter le niveau d'équilibre	Temps suffisant est exigé: il faut prendre un certain temps pour mesurer jusqu'à la valeur stabilisée
Propreté	Affecter la précision	Utilisation de l'acétone
Consistance de la suspension	> 0.1%, cause l'accumulation dans la sonde	<0.1% ou filtration

Nous avons constaté que la demande de charge d'ECA devrait être toujours mesurée à une cadence constante pour prévenir la réponse retardée à la mesure de demande de charge car il faut prendre certain temps pour mesurer jusqu'à la valeur de la mesure stabilise, sinon, il ne peut refléter la vraie valeur. La propreté de l'appareil et la surface de Téflon sont extrêmement importantes pour éviter la variation de la valeur mesurée. La consistance de la pâte ne devrait pas être de plus de 0,5% pour éviter l'accumulation de fibre sur la surface de l'électrode. On préfère alors utiliser une consistance de 0,1%.

Dans la pyramide de la Figure 4-11, on voit clairement l'ordre de la rétention ou la perte d'amidon de tous nos amidons. Les amidons réguliers, ceux qui possèdent beaucoup d'amylose, ont des meilleures rétentions d'amidon que les amidons cireux, ceux qui possèdent peu d'amylose.



Amidon ajouté est supérieure à 1 % par pâte sèche

**Figure 4-11 Classement des rétentions et interactions des amidons**

On voit la relation entre les rétentions d'amidon et leurs courants d'écoulement. On remarque que parmi des amidons réguliers, celui dont le courant d'écoulement est le plus élevé, soit l'amidon régulier cationique, donne une meilleure rétention d'amidon que l'amidon régulier amphotère. Au contraire, parmi les amidons cireux, l'augmentation de rétention d'amidon est accompagnée par une tendance à la diminution du courant d'écoulement.

Il y a donc une inversion de la relation de la rétention en fonction du courant d'écoulement selon que nous utilisons un amidon cireux ou un amidon régulier.

## Chapitre 5 - Conclusions

Selon la loi de Beer et Lambert, il existe une relation linéaire entre l'absorbance ( $A$ ) pour des solutions aqueuses de concentrations croissantes dans la zone UV-Visible. Expérimentalement, on commence par construire une courbe d'étalonnage,  $A = \mathfrak{I}(c)$  à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser, par exemple les amidons dans l'expérience, soumises au même traitement que l'échantillon. Cette courbe est le plus souvent assimilable à une droite pour les solutions diluées. Elle permet de déduire la concentration  $C_x$  de la solution inconnue. On trouve des relations linéaires pour chaque sorte d'amidon utilisé.

Alors, cette relation linéaire sera utilisée comme la courbe de référence pour :

1. savoir combien de l'amidon perdu dans le filtrat après un procédé d'addition au bout humide des pâtes;
2. savoir quelle est la méthode de réflectance qui est basée sur cette courbe-là.

Et les pentes des courbes linéaires obtenues montrent que les deux groupes d'amidon, les amidons réguliers et les amidons cireux, sont très différents. Pour chaque groupe, les pentes linéaires sont presque les mêmes, le 0.007 pour l'amidon régulier et le 0.003 pour l'amidon cireux. On trouve que les valeurs de pentes linéaires de groupe d'amidon réguliers sont environ deux fois plus élevées que celles du groupe cireux. Ces résultats indiquent les amidons réguliers sont plus sensibles envers la méthode de UV-Visible. Ces résultats vont influencer la méthode de réflectance.

Nous avons démontré que la perte d'amidon varie d'une sorte d'amidon utilisé à l'autre. Il est mesuré que le pourcentage de perte de l'amidon régulier est le plus bas de ceux observés, avec un maximum de pourcentage de perte d'amidon de 1.63 % pour l'amidon régulier cationique et 2.38% pour l'amidon régulier amphotère dans les conditions utilisées. On note aussi que les légers changements auprès du pourcentage de perte d'amidon pour deux amidons réguliers, en conséquence de l'augmentation de la quantité d'amidon ajouté, de minimum de 0.52 % à maximum de 1.63 % pour l'amidon régulier cationique et de minimum de 1.87 à maximum de 2.38 % pour l'amidon régulier amphotère.

Les amidons cireux montrent des valeurs du pourcentage de perte d'amidon très hautes comparées avec celles des amidons réguliers. Avec des faibles taux d'addition d'amidon ajouté, 0.5% par pâte sèche, les différences de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés sont faibles, mais quand la quantité l'amidon ajouté est supérieur à 1% par pâte sèche, les différences de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés sont remarquables, surtout en ce qui concerne l'amidon cireux cationique-1 ou il atteint 19.8 % avec 1.5% d'amidon ajouté par pâte sèche, environ 8 fois plus que celle d'amidon régulier.

Entre les amidons cireux, on remarque que les pertes des amidons amphotères dans le filtrat sont moindre que celles des amidons cationiques.

Quand la valeur de l'amidon ajouté est supérieure à 1 % par pâte sèche, on trouve que l'ordre de pourcentage de perte d'amidon entre les amidons utilisés est :

$$\begin{aligned} & \textit{Amidon régulier cationique} < \textit{Amidon régulier amphotère} < \\ & \textit{Amidon cireux amphotère-2} < \textit{Amidon cireux amphotère-1} < \\ & \textit{Amidon cireux cationique-2} < \textit{Amidon cireux cationique-1} \end{aligned}$$

Alors en nous basant sur les valeurs d'amidon ajoutées et perdues dans le filtrat qu'on a obtenu par la méthode de Beer-Lambert, on peut calculer la rétention d'amidon ( $C_s$ ) totale dans la pâte. La valeur de  $C_s$  pourrait être directement utilisée dans le cas de méthode de réflectance pour établir la courbe standard.

Avec les valeurs de  $C_s$  en fonction de la quantité ajouté d'amidon, on trouve que le groupe des amidons réguliers donne les belles relations linéaires entre  $C_s$  et quantité ajoutée d'amidon, donc autrement dire que pour cette sorte d'amidon on peut directement calculer le rendement d'amidon par la quantité d'amidon ajouté dans la suspension de pâte à certaine consistance et quantité d'amidon.

Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour confirmer ce résultat et continuer de développer une méthode. En ce qui concerne le groupe des amidons cireux, surtout les amidons cationiques, nous obtenons des courbes non linéaires avec une équation d'ordre deux. Les valeurs indiquent que le group régulier possède une meilleure rétention que l'amidon cireux lorsque la

quantité d'amidon ajouté est grande. Cela conforme aux résultats qu'on a discutés à la méthode de Beer-Lambert.

Selon les courbes de réflectance, il est clair que différents amidons présentent une sensibilité différente envers la mesure de réflectance. Cela indique également que les amidons réguliers sont plus sensibles que les amidons cireux envers la mesure de réflectance: puisque, pour la même quantité d'amidon dans la pâte, les  $\Delta(K/S)$  d'amidons réguliers sont beaucoup plus grands que ceux d'amidon cireux. La courbe de calibration basée sur l'étude de réflectance démontre une sélectivité claire selon la nature de l'amidon. Le changement détectés par la réflectance dû à un changement de concentration en amidon est beaucoup plus évident pour l'amidon régulier, tandis que l'amidon cireux a à peine montré un changement crucial de valeur de réflectance même en changeant la concentration en amidon de 0 à 1,5% par pâte sèche. Puisque la plupart des amidons modifiés utilisés dans la partie humide de la machine à papier le sont à basse concentration, une mesure précise de la quantité d'amidon cireux maintenu sur la surface de fibre par la mesure de réflectance serait difficile à réaliser.

Nous concluons que la méthode de réflectance peut être sélectivement employée pour déterminer la concentration d'amidon maintenu sur la surface d'une fibre. Cependant, notre étude est limitée à seulement deux types d'amidon et davantage d'étude sera exigée pour déterminer l'applicabilité de cette méthode pour d'autres types d'amidons. L'exactitude de cette méthode sera déterminée par l'équilibre de matière autour de la zone de formation de la feuille. Les variables telles que l'épaisseur de garniture, la longueur d'onde de réflectance et l'uniformité d'amidon sur la pâte, etc., affecteront toute l'analyse de l'amidon.

Nous avons développé une méthode basée sur le ECA pour déterminer la quantité de particules chargées d'amidon dans l'eau blanche souillée avec de faibles quantités de particules solides comprenant des fines et des fibres. On s'attend à ce qu'une telle mesure soit utile en permettant de trouver une corrélation entre la quantité d'amidon ajoutée dans l'extrémité humide et celle perdue dans l'eau blanche. Donc, une élaboration systématique de cette méthode peut être complémentaire à la méthode de réflectance de mesure d'amidon maintenue sur les fibres.

La détermination ionique de charge pour deux types différents d'amidons confirme également que la mesure de charge est une méthode sensible pour mesurer l'amidon indépendamment du type

d'amidon étudié. Le changement de demande de charge dû au changement d'unité de la concentration en amidon est plus significatif comparé à celui du changement de paramètre de  $\Delta(K/S)$  de réflectance. Alors, dans notre étude ultérieure nous avons utilisé un système simple d'amidon pour démontrer l'applicabilité de la mesure électrocinétique de charge dans la mesure d'amidon perdue dans l'eau blanche.

Nos résultats indiquent que la valeur de demande de charge d'un échantillon inconnu d'eau blanche a besoin d'une correction avant de pouvoir utiliser la courbe standard pour déduire la concentration d'amidon dans l'eau blanche inconnue.

Il est clair que la présence d'un profil ionique complexe de charge dans l'eau blanche serait un des obstacles à l'utilisation de cette technique d'ECA pour la mesure d'amidon retenu dans les échantillons industriels. Cependant, nous croyons que, avec la commande appropriée des composants ioniques de l'eau blanche, cette méthode peut être utile pour mesurer la teneur en amidon résiduel dans l'eau blanche au laboratoire.

Nous avons constaté que la demande de charge d'ECA devrait être toujours mesurée à une cadence constante pour prévenir une éventuelle réponse retardée de la mesure de demande de charge. La propreté de l'appareil et de la surface de Téflon est extrêmement importante pour éviter diverses variations. La consistance de la pâte ne devrait pas être de plus de 0,5% pour éviter l'accumulation de fibre sur la surface d'électrode. Il est alors préférable d'utiliser une consistance de 0,1%.



## Chapitre 6 - Bibliographie

- 1 James P. Casey, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley & Sons, News York, 3<sup>ème</sup> édition, volume II, Chapitre 8, pp 965-1114 (1980).
- 2 James P. Casey, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley & Sons, News York, 3<sup>ème</sup> édition, volume III, chapitre 15, pp1515-1544 (1980).
- 3 James P. Casey, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley & Sons, News York, 3<sup>ème</sup> édition, volume II, Chapitre 11, pp1177-1271 (1980).
- 4 James P. Casey, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley & Sons, News York, 3<sup>ème</sup> édition, volume III, chapitre 17, pp1593-1604 (1980).
- 5 Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., Wood and cellulosic chemistry, (dir. publ.), New York : Marcel Decker, Inc., (1991).
- 6 James P. Casey, *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Wiley & Sons, News York, 3<sup>ème</sup> édition, volume III, chapitre 14, pp1475-1508 (1980).
- 7 Graham Moore Ed., *Wet End Chemistry Strategies* p. 32, PIRA pub. 1992.
- 8 R.B. Bradstreet, ' *The Kjeldhal Method for organic Nitrogen*,' Academic Press, New York, 1965.
- 9 D.A.Skoog and D.M. West, ' *Fundamentals of Analytical Chemistry*,' Holt, Rinechart and Winston, New York, 1969, pp.313-318.
- 10 K.D. Fleischer, B.C.Southworth, J.H.Hodecker, and M.M. Tuckerman, *Anal. Chem.*, 30, 153 (1958).
- 11 P.W. Morgan, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 500 (1946).
- 12 R.L. Whisler, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 1, 279 (1945).
- 13 O.B.Wurzburg, *Methods Carbohydr. Chem.*, 4, 286 (1964).
- 14 L.B. Genung and R.D. Mallot, *Ind. Engl. Chem., Anal. Ed.*, 13,369 (1941).
- 15 B.T. Hofreiter, in ' *pulp and Paperr Chemistry and Chemical Technology*,' J.R.Casey, ed., Wiley, New York, 3<sup>rd</sup> Ed., 1981, pp. 1475-1514.
- 16 D.N. Foff and N.T. Wilkinson, *Analysst*, 83, 406 (1958).
- 17 A. N. DeBelder, A. Persson, and S. Markstrom, *Staerke*, 24, 361 (1972).
- 18 H.J. Lortz, *Anal. Chem.*, 28, 892 (1952).

- 
- 19 J.G.Cobler, E.P.Samsel, and G.H. Beaveer, *Talanta*, 9, 473 (1962).
  - 20 K.L.Hodges, W.E.Kester, D.L.Widerrich, and J.A. Grover, *Anal. Chem.*, 51,2172 (1979).
  - 21 H.Tai, R.M.Powers, and T.F. Protzman, *Anal. Chem.*, 36, 108 (1964).
  - 22 D.O, Johnson, *Anal. Chem.*, 41, 859 (1969).
  - 23 H. Stahl and P.P. McNaught, *Cereal Chem.*, 47, 345 (1970).
  - 24 J. W. Maurits, H. G. Merkus, and L. de Galan, *Anal. Chem.*, 48, 1157 (1976).
  - 25 R.L.Whistler and A.Jeanes, *Ind. Engl. Chem. Anal. Ed.*, 15,317 (1943).
  - 26 J.R. van der Bij and W.F. Vogel, *Staerke*, 14,113 (1962).
  - 27 S.E. Rudolph and R.C. Glowaky, *J.Polymerr Sci.*, 16, 2129 (1978).
  - 28 Boczkowski, R.J., "The analysis of starch in unbleached pulp and paper" *Tappi J.*, (12) p. 102-103 (1982).
  - 29 Yoshizawa, J., Isogai, A. and Onabe, F, "Analysis and Prtention Behaviour of Cationic and Amphoteric starches on Handsheets" *JPPs* 24(7),p.213-218 (1998).
  - 30 Isogai, A., "Effect of Cationic Polymer Addition on Retentionof Alkylketene Dimers " *JPPs* 23(6), p.276 (1997).
  - 31 Kearney, Robert L., Maurer, Hans W., *Starch and Starch Products in Paper Coating*, Tappi Press, pp 1-2, 1990.
  - 32 Casey, James, P., *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, Vol. I, II, III, IV, Hohn Wiley, New York, 1980.
  - 33 Corn Products International / CASCO, "L'Amidon industriel dans la fabrication du papier". Publicité CATB510127, 1998.
  - 34 Procter, A., "Cationic Starches – their role in wet-end technology". Paper Technology, (septembre 1991), 30-31.
  - 35 Roberts, J.C., Au, C.O., Clay, G.A., Lough, C., "The effect of C14-labelled cationic and native starches on dry strength and formation", Tappi J., 69 :10, (1986), 88-93.
  - 36 Scott W.E., "Principles of wet end chemistry", Tappi, Tappi Press, Atlanta, GA, (1996), p.53.
  - 37 Bates,F.L., French, D., Rundle,R. E., *J.Amer.Chem.Soc.* 65, 142(1943).



- 
- 38 Anderson, D.M.W., Greenwood, C.T., J.Chem.Soc. 3016 (1955).
  - 39 Adkins, G.K., Greenwood, C.T., Carbohydrate Res. 3, 152(1966).
  - 40 Aspinall, Gerald O., Polysaccharides pergamon press, pp 55, (1970).
  - 41 K. H. Meyer, M. Wertheim, and P. Bernfeld, Helv. Chim. Acta, **23**, 865 (1940).
  - 42 K. H. Meyer, P. Bernfeld, and W. Hohenemer, Helv. Chim. Acta, **23**, 885 (1940).
  - 43 W. Z. Hassid and R.M. McCrady, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1157 (1943).
  - 44 J. Blackwell, A. Sarko, and R. H. Marchessault, J. Mol. Biol., **42**, 379 (1969).
  - 45 V. S. R. Rao, P. R. Sundararajan, C. Ramadrishnan, and .N. Ramachandran in "Conformation of Biopolymers," G.N. Ramachandran, ed., Academic Press, London, 1967, Vol. 2, p.721
  - 46 A. Sarko and R.H. Marchessault, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 6454 (1967).
  - 47 F. R. Senti and L. P. Witnauer, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1438 (1948).
  - 48 A. Sarko and A. Biloski, Carbohydr. Res., **79**, 11 (1980).
  - 49 B. Casu and M. Reggiani, Staerke, **18**, 218 (1966).
  - 50 J.J. Cael, J. L. Koenig, and J. Blackwell, Biopolymers, **14**, 1885 (1975).
  - 51 W. Banks and C. T. Greenwood, Staerke, **19**, 197 (1967).
  - 52 W. Banks and C. T. Greenwood, Arch. Biochem. Biophys.,**117**, 674 (1966).
  - 53 S. Hizukuri, Y. Takeda, M. Yasuda, and A. Suzuki, Carbohydr. Res., **94**, 205 (1981).
  - 54 D. Grebel, Midrokosmos, **57**,111 (1968).
  - 55 K. Freudenberg and H. Boppel, Ber., **71**, 2505 (1938).
  - 56 K. Freudenberg and H. Boppel, Ber., **73**, 609 (1940).
  - 57 C.C. Barker, E.L. Hirst, and G.T. Young, Nature, **147**, 296 (1941).
  - 58 W. N. Harworth, E. L. Hirst, and F. A. Isherwood, J. Chem. Soc.,577 (1937).
  - 59 H. Staudinger and E. Husemann, Ann., **527**, 195 (1937).

- 
- 60 K. H. Meyer and P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 875 (1940).
- 61 K. H. Meyer and P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, **24**, 359E (1941).
- 62 D. French, *Denpun Kagaku*, **19**, 8 (1972).
- 63 D. French, *Ké Animal Sci.*, **37**, 1048 (1973).
- 64 Z. Nikuni, S. Hizukuri, K. Kumagai, H. Hasegawa, Y. Moriuaki, T. Fukui, S. Nara, and I. Maeda, *Memoirs Inst. Sci. Ind. Res. Osaka. Univ.*, **26**, 1 (1969).
- 65 Z. Nikuni, *Denpun Kagaku*, **22**, 78 (1975).
- 66 W. Banks, R. Geddes, C.T. Greenwood, and I. G. Jones, *Staerke*, **24**, 245 (1972).
- 67 William E. Scott, *Principles of Wet End Chemistry*, pp54-55, (1996)
- 68 Paschall, E.F., Production and uses of cationic starches, in *Starch : Chemistry and Technology*, Vol. 2, Whistlr, R.L. and Paschall, E.F., Eds., Academic Press, New York, 1967, chap. 16.
- 69 Radley, J. A., The manufacture of esters and ethers of starch, in *Starch Production Technology*, Radley, J. A., Eds., Applied Science Publishers, London, 1976, chap. 21.
- 70 Rutenberg, M.W., Starch and its modifications, in *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, Davison, R.L., Ed., McGraw-Hill, New York, 1980, chap. 22.
- 71 Greif, D.S. and Gaspar, L.A, Cationic starch as a wet end additive, In *Dry Strength Additives*, Reynolds, W.F. Ed., Tappi Press, Atlanta, 1980, chap.4.
- 72 Hofreiter, B. T., Natural products for wet-end addition, in *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Vol. 3, 2<sup>nd</sup> ed., Casey, J.P. John Wiley & Sons, New York, 1981, chap. 14.
- 73 Mentzer, M.J., Starch in the paper industry, in *Starch : Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed Whistlr, R.L. BcMiller, J.N., and Paschall, E.F., Eds., Academic Press, Orlando, 1984, chap. 18.
- 74 Rutenberg, M.W. and Solarek, D., Starch derivatives : production and uses,, in *Starch : Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed Whistlr, R.L. BcMiller, J.N., and Paschall, E.F., Eds., Academic Press, Orlando, 1984, chap. 18.
- 75 C.G. Caldwell, W. Jarowenko, and I. D. Hodgkin, U. S. Patent 3,459,632 (1969); *Chem. Abstr.*, **69**, 60169 (1968). (National Starch and Chemical Co.)

- 
- 76 W. Jarowenko and H. R. Hernandez, U.S. Patent 4,029,544 (1977) ; Chem. Abstr., **85**, 48590 (1976). (National Starch and Chemical Co.)
- 77 M. M. Tessler, U.S. Patent 4,119,487 (1978) ; Chem. Abstr., **90**, 56660 (1979). (National Starch and Chemical Co.)
- 78 H. Benninga, U.S. Patent 3,467,647 (1969) ; Chem. Abstr., **68**, 14281 (1968). (W. A. Scholten's Chemische Fabrieken.)
- 79 R. M. Powers and R. W. Best, U.S. Patent 3,598,623 (1971); Chem. Abstr., **75**, 153138 (1971). (A.E. Staley Mfg. Co.)
- 80 R. M. Powers and R. W. Best, U.S. Patent 3,649,624 (1972); Chem. Abstr., **77**, 7596 (1972). (A.E. Staley Mfg. Co.)
- 81 R. W. Cescato, U.S. Patent 3,654,263 (1972); Chem. Abstr., **77**, 21891 (1972). (CPC International, Inc.)
- 82 L. H. Elizer, U.S. Patent 3,673,171(1972); Chem. Abstr., **77**, 90370(1972). (Hubinger Co.)
- 83 L. H. Elizer, U.S. Patent 3,751,411(1973); Chem. Abstr., **79**, 106370(1973). (Hubinger Co.)
- 84 E. J. Barber and C. E. Maag. U.S. Patent 3,219,578(1965); Chem. Abstr., **64**, 6895 (1966). (Hercules Powder Co.)
- 85 E. J. Barber, R. H. Earle, and G. C. Harris, U.S. Patent 3,219,519(1965); Chem. Abstr., **64**, 6895 (1966). (Hercules Powder Co.)
- 86 M. E. Carr, U.S. Patent 4,093,510 (1978). (U.S. Department of Agriculture.)
- 87 F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse Chimique – Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 4<sup>e</sup> édition, 173-195, 1998
- 88 Dörr, F., "Structure Determination of Biomolecules by Physical methods", dans *Biophysics*, Editéé par W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- 89 Boczkowski, R.J., "The analysis of starch in unbleached pulp and paper", *Tappi J.*, **65** :12, (1982), 102-103.
- 90 Bao, Y, Sain, M.M., Robert, S. "Spectroscopy and electrophoresis in the evaluation of retention and loss of modified starch", PAPTAC Annual Meeting, Montréal, (1999), January 26-29, A53-A57.

- 
- 91 Zeta-meter inc., "Everything you want to know about Coagulation & Flocculation...", 4<sup>th</sup> Edition, (1993).
  - 92 R.J. Boczkowski, The analysis of starch in unbleached pulp and paper, Tappi Journal, 102-103, december 1982.
  - 93 Morrison, W.R. and Laignelet, B., "An Improved Procedure for Determining Apparent and Total Amylose in Cereal and Other Starches", J. Cereal Sci. 1(1) : 9-20 (1983).
  - 94 Wet End Chemistry Strategies, G. Moore, Ed., PIRA, 32 (1992)